

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000281331
PUBLICATION DATE : 10-10-00

APPLICATION DATE : 26-03-99
APPLICATION NUMBER : 11124690

APPLICANT : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC;

INVENTOR : INAGAKI SHINJI;

INT.CL. : C01B 39/00 B01J 20/10 B01J 29/00

TITLE : MESOPOROUS BODY AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous body with porous pore walls, which has a peak at the diffraction angle corresponding to a specified d-value in a X-ray diffraction pattern by condensing and polymerizing an inorg. skeleton component and/or an inorg./org. composite skeleton component in the reaction system having less than a specified concn. of a nonionic surfactant.

SOLUTION: The concn. of a nonionic surfactant is preferably <29.67 g/l. The mesoporous material shows one or more peaks at the diffraction angles corresponding to the d-value over 1 nm in a X-ray diffraction pattern. An inorg. skeleton component such as an alkoxysilane which forms a silicate skeleton and a polyethylene oxide-based nonionic surfactant as a template are mixed in a solvent such as water with the pH controlled to ≤ 0.5 to condensate and polymerize them at 35 to 80°C. The molar ratio of the skeleton component: surfactant:hydrochloric acid:solvent is preferably (0.042 to 0.175):(0.00073 to 0.030):1:27.79. The obtd. mesoporous body has ≥ 2 nm center pore diameter and has $\geq 60\%$ of the whole pore volume in the pores of diameters within $\pm 40\%$ of the center pore diameter.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-281331
(P2000-281331A)

(43)公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト [*] (参考)
C 0 1 B	39/00	C 0 1 B	4 G 0 6 6
B 0 1 J	20/10	B 0 1 J	A 4 G 0 6 9
	29/00		M 4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 巻面 (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-124690
(22)出願日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(71)出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1
(72)発明者 宮澤 浩司
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 稲垣 伸二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(74)代理人 100064344
弁理士 岡田 英彦 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メソ多孔体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】細孔を隔てる細孔壁自体に孔部を分布させて、
細孔壁を構造的に改変する。

【解決手段】細孔の分布曲線における最大ピータを示す
細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が
含まれており、前記細孔間にある細孔壁が多孔質であ
る、メソ多孔体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】X線回折パターンにおいて1 nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有する多孔体であって、この多孔体の細孔壁が多孔質であるメソ多孔体。

【請求項2】細孔径分布曲線における中心細孔直径が2 nm以上である、請求項1記載のメソ多孔体。

【請求項3】細孔径分布曲線における中心細孔直径が2 nm以上であり、この中心細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれており、前記細孔間に有する細孔壁が多孔質である、メソ多孔体。

【請求項4】前記細孔壁の組成が、ケイ素を含む酸化物である請求項1から3のいずれかに記載のメソ多孔体。

【請求項5】非イオン性界面活性剤の濃度が29.67 g/l未満の反応系で、無機系骨格成分および/または無機/有機複合系骨格成分を縮合する、メソ多孔体の製造方法。

【請求項6】前記界面活性剤1 gに対する骨格成分が0.012 mol以上である請求項5記載のメソ多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸着分離、あるいは選択的な触媒反応に有用な吸着・触媒材料となりうるメソ多孔体に関する技術に属する。

【0002】

【従来の技術】ゼオライトの細孔よりも大きな1.5から30 nmの細孔直径を有し、かつ細孔径が均一で規則的に配列している無機酸化物等からなる多孔物質として、メソポーラスモレキュラーシーブ（以下、メソ多孔体という。）がある。

【0003】メソ多孔体としては、層状のシリケート鉱物（カネマイト）をアルキルトリメチルアンモニウムの水溶液中で加熱し、三次元のシリケート骨格を形成させた後、界面活性剤を除去することにより製造する、例えばFSM-16がある（T. Yanagisawa et al., Bull. Chem. Soc., Jpn., 63, 988 (1990), S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680 (1993)）。また、他のものとしては、ケイ酸ソーダ、シリカ、あるいはSiアルコキシドを界面活性剤の水溶液中で加熱し、界面活性剤の形成するミセルの周りあるいは隙間にシリケートを縮合させ骨格を形成させた後、界面活性剤を除去することにより製造する、例えばM41S (MCM-41, MCM-48) がある（C. T. Kresge et al., Nature, 359, 710 (1992), J. S. Beck et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992)）。当初、 SiO_2 あるいは $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の組織のメ

ソ多孔材料が合成されたが、その後種々の金属（ M^{n+} , nは金属の電荷を示す。）をシリケート骨格内に含むメタロシリケート（ $\text{SiO}_2 - \text{MO}_{n/2}$ ）の組成のものが合成された。更に最近では、 Si を含まない Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 等の遷移金属酸化物のメソ多孔体が合成されるようになった。これらのメソ多孔体は、構造的に、大きい分子も十分に取り込むことができる程度の細孔を有することと、約1 nmの非常に薄い細孔壁構造を有していることから、約1000 m²/gの大きな比表面積と約1 cc/gの大きな細孔容積を有するという特徴を備えている。このため、分子径が大き過ぎてゼオライトの細孔内には入ることができなかったような、機能性の有機化合物の反応触媒や吸着材、通常の大きさの分子でも、細孔内をすみやかに拡散させることができる。したがって、かかるメソ多孔材料には、高速で反応させる必要のある高速触媒反応、あるいは多量の吸着質を吸着可能な大容量吸着材として用途が期待されている。

【0004】これらのメソ多孔体の無機骨格表面、すなわち、細孔の内表面に有機基を導入し、メソポーラス物質に選択的吸着能や特異な触媒機能を付与する試みも行われている。また、メソ多孔体の表面処理とは別に、メソ多孔体の合成段階で有機物を導入する試みも行われている。これらの改変されたメソ多孔体は、細孔骨格や細孔壁を有機的に修飾することにより、新たな触媒特性や吸着特性を付与しようとするものであった。

【0005】近年、非イオン系界面活性剤として、トリプロックコポリマーをメソ孔の鋳型として用いたメソ多孔体が得られている。この非イオン系活性剤は、（EO）_x（PO）_y（EO）_x [EO=エチレンオキシド、PO=プロピレンオキシド] の組成式で表される。このようなメソ多孔体では、特に、3~6 nm程度の非常に厚い細孔壁構造を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のようにメソ多孔材料の細孔壁を組成的に改変して、吸着特性や触媒特性を改変しようとする各種試みがなされてきたが、細孔を隔てる細孔壁自体に孔部（ミクロ孔）を分布させることにより、細孔壁を構造的に改変しようとする試みはなされていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メソ多孔体の新たな形態として、規則的に配列された細孔とは別個に、細孔壁を多孔質とすることに着目し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、X線回折パターンにおいて1 nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有する多孔体であって、この多孔体の細孔壁が多孔質であるメソ多孔体を提供する。このメソ多孔体において、細孔径分布曲線における中心細孔直径が2 nm以上であるメソ多孔体も提供する。また、本発明は、細孔

径分布曲線における中心細孔直径が2 nm以上であり、この中心細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれており、細孔間にある細孔壁が多孔質である、メソ多孔体を提供する。さらに、本発明は、これらのメソ多孔体において、前記細孔壁の組成が、ケイ素を含む酸化物であるメソ多孔体も提供する。これらの発明によれば、細孔壁が多孔質であるため、細孔のみならず、細孔壁の孔部（ミクロ孔）においても、吸着・触媒特性等が発現される。

【0008】また、本発明は、非イオン性界面活性剤の濃度が29.67 g/l未満の反応系で、無機系骨格成分および/または無機/有機複合系骨格成分を縮重合する、メソ多孔体の製造方法を提供する。このメソ多孔体の製造方法において、前記界面活性剤1 gに対する骨格成分が0.012 mol以上である製造方法も提供する。この製造方法によると、細孔を隔てる細孔壁を多孔質に形成することができる。これにより、細孔及び細孔壁の孔部（ミクロ孔）における、吸着・分離特性を保有する多孔体が得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。

（メソ多孔体）

（X線回折パターン）本発明のメソ多孔体は、そのX線回折パターンにおいて、1 nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有することが好ましい。規則的な細孔構造を有することにより、十分にメソ多孔体としての触媒特性や吸着特性を發揮しつつ、多孔質細孔壁によりさらに各種特性が付与されるからである。X線回折ピークはそのピーク角度に相当するd値の周期構造が試料中にあることを意味する。上記X線回折パターンは、直径1~30 nmの細孔が1 nm以上の間隔で規則的に配列した構造を反映したものである。すなわち、かかる回折パターンのを有するメソ多孔体は、その回折パターンの示す構造の規則性から、細孔構造及び細孔径に均一性があるといえる。より好ましくは、5 nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを持つことが好ましい。

【0010】（細孔径分布）本発明のメソ多孔体は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の±40%の細孔範囲に全細孔容積の60%以上が含まれることが好ましい。細孔径分布曲線は、次のようにして求められる。細孔径分布曲線とは、例えば細孔容積（V）を細孔直径（D）で微分した値（dV/dD）を細孔直径（D）に対してプロットした曲線を言う。その細孔分布曲線のdV/dD値が最も大きくなる（最大ピークを示す）細孔直径を中心細孔直径という。細孔径分布曲線は、例えば窒素ガスの吸着量測定により得られる吸着等温線から種々の計算式で導かれる。吸着等温線の測定法を以下に示す。この方法において最もよく用いられるガスは窒

素である。

【0011】まず、メソ多孔体を、液体窒素温度（-196°C）に冷却して、窒素ガスを導入し、その吸着量を定容量法あるいは重量法で求める。導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットすることにより吸着等温線を作成する。この吸着等温線から、Cranston-Inklay法、Polidmore-Heal法、BJH法等の計算式により、細孔径分布曲線を求めることができる。そして、例えば、細孔径分布曲線における最大のピークが3.00 nmにある場合、中心細孔直径は3.00 nmとなる。このとき、「細孔径分布曲線における中心細孔直径の±40%の細孔範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる」とは、細孔直径が1.80~4.20 nmの範囲にある細孔の容積の総計が、全細孔容積（ガス吸着法で測定できる上限の50 nm以下の孔径を備える細孔全体の容積）の60%以上を占めているということである。具体的には、細孔分布曲線における細孔直径1.80 nm~4.20 nmにある細孔の細孔容積の積分値が、曲線の全積分値の60%以上を占めているということである。このような「細孔分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる」メソ多孔体は、実質的には細孔径が十分に均一であることを意味するものである。そのため、本発明のメソ多孔体は、その細孔に基づいて、モレキュラーシーブとしての機能を発揮し、触媒反応の反応物や生成物に対する高い選択性を発明する。この作用は、例えば多成分系の選択的触媒反応を行う際にも極めて有効である。

【0012】本発明のメソ多孔体は、好ましくは、中心細孔直径が、2 nm以上であり、好ましくは30 nm以下の細孔を有する。中心細孔直径が2~30 nmの範囲にある場合には、分子径が大きい機能性有機化合物等も容易に細孔内に入ることができ、しかも細孔内での分子の拡散が速やかに行われる所以、高速の触媒反応や吸着が可能となる。より好ましくは、5 nm~30 nmであり、さらに好ましくは、5 nm~15 nmである。

【0013】本発明のメソ多孔体の細孔形状は、1次元的にトンネル状に延びたものや、3次元的に箱あるいは球状の細孔が結合したもの等を挙げることができる。また、本発明の多孔材料の細孔構造としては、2次元ヘキサゴナル構造、3次元ヘキサゴナル構造（p6mm, p63/mmc）、キュービック構造（Ia3d, Pm3n）、ラメラ、不規則構造などがあるが、これらに限定されないで、各種構造の多孔材料を包含する。

【0014】（細孔壁の骨格組成）このようなメソ孔を有する多孔体は、無機系骨格の細孔壁、または、無機/有機ハイブリッド系骨格の細孔壁を有している。すなわち、本発明のメソ多孔体における細孔壁は、無機系骨格あるいは無機/有機ハイブリッド系骨格を有している。

無機系骨格は、シリケート等の無機酸化物の高分子主鎖からなる。シリケート基本骨格中のケイ素原子に代える原子、あるいは、シリケート骨格に付加する原子は、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、バナジウム、ホウ素等を挙げることができる。その他の無機系骨格としては、非S i系のジルコニア、チタニア、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化タンゲスタン、酸化スズ、酸化ハフニウム、アルミナ等の無機酸化物、あるいはそれらの無機酸化物の基本骨格中に上記のシリケート骨格に付加する原子を組み込んだ複合酸化物を挙げることができる。

【0015】なお、このような無機系の基本骨格の側鎖に、種々の有機基等が付与されていてもよい。かかる側鎖としては、チオール基あるいはチオール基を含む有機基、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、フェニル基、カルボキシル基、アミノ基、ビニル基等を挙げることができる。

【0016】無機／有機系ハイブリッド骨格は、金属原子を含む高分子主鎖に、1又は2以上の炭素原子を含む有機基が、当該炭素原子において前記主鎖を構成する金属原子に直接あるいは酸素原子を介して結合している。この有機基と高分子主鎖との結合は、1点でも2点以上でもよい。また、かかる主鎖の形態は、特に限定されないで、直鎖状、網目状、分岐状等各種形態を探ることができる。

【0017】当該主鎖における、金属原子とは、特に限定しないが、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、スズ、ハフニウム、マグネシウム、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、鉛、バナジウム、チタン等を挙げることができる。好ましくは、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムである。なかでも、好ましくは、ケイ素である。本発明においては、各種金属原子を1種でも、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0018】このような主鎖において、炭素原子は、1又は2以上の炭素原子を備えた有機基の形態で含まれる。この有機基中の1又は2以上の炭素原子が、前記主鎖を構成する金属原子に1点あるいは2点以上で結合される。金属原子との結合部位は、有機基の末端でもよく、末端以外の他の部位であってもよい。有機基については、特に限定しない。アルキル鎖、アルケニル鎖、ビニル鎖、アルキニル鎖、シクロアルキル鎖、ベンゼン環、ベンゼン環を含む炭化水素等の各種炭化水素基の他、各種水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等の有機官能基と1又は2以上の炭素原子を備えた化合物に由来する有機等、各種使用することができる。有機基は、1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせ

て用いることができる。高分子主鎖と2点以上で結合される有機基としては、好ましくは、アルキル鎖由来の炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数1～5の鎖状アルキル鎖由来の炭化水素基である。具体的には、メチレン基(−CH₂CH₂−)等のアルキル鎖を挙げることができる。また、好ましい有機基として、フェニレン基(−C₆H₄−)を挙げることができる。

【0019】当該無機／有機ハイブリッド系主鎖を構成する原子として、金属原子、炭素原子の他に、さらに、他の原子を含めることができる。当該他の原子については特に限定しないが、好ましくは、金属原子と金属原子との間に位置される酸素原子である。具体的には、S i−Oや、A l−O、T i−O、N b−O、S n−O、Z r−O、等の結合を挙げができる。なお、これらの結合は、ポリシロキサン、ポリアロキサン等の各種遷移金属のポリメタロキサンに含まれる金属原子と酸素原子との結合に対応する。これらの結合は、1種でも、あるいは2種以上が組み合わせられていてもよい。また、窒素、イオウ、各種ハロゲン等の原子が含まれていてもよい。

【0020】なお、このような無機／有機ハイブリッド系の主鎖構造について説明したが、かかる主鎖を構成する原子に結合する側鎖部分には、各種金属原子、有機官能基、無機官能基が付加されていてもよい。例えば、チオール基、カルボキシル基、メチル基やエチル基等の低級アルキル基、フェニル基、アミノ基、ビニル基等を有するものが好ましい。

【0021】(細孔壁構造)本多孔体は、このような骨格を有する細孔壁が多孔質となっている。細孔壁が多孔質であるとは、細孔壁に多数の孔部を有していることである。以下、細孔壁に存在するこのような孔部をミクロ孔という。ミクロ孔の孔径は、好ましくは、0.2nm以上2nm以下であり、より好ましくは、0.5nm以上1.5nm以下である。また、多孔体の細孔構造に由来する特性と別個の特性を付与するには、ミクロ孔の孔径が、多孔体の細孔の中心細孔直径よりも孔径の小さいことが好ましい。好ましくは、3nm以上30nm以下の中心細孔直径に対して、0.2nm以上2nm以下の孔径のミクロ孔を有することが好ましい。さらに好ましくは、5nm以上30nm以下の中心細孔直径に対して、0.5nm以上1.5nm以下の孔径のミクロ孔を有する。

【0022】メソ多孔体中にミクロ孔の存在を検出し、さらにその孔容積、孔径分布を求めるには、t−プロット法を用いることができる。t−プロットとは、吸着量(v)を吸着膜の平均膜厚(t)に対してプロットした曲線(x軸は平均膜厚であり、y軸は吸着量である。)をいう。t−プロットは、メソ多孔体の吸着等温線(吸着量を吸着ガスの相対圧力に対してプロットしたもの)から求めることができる。ミクロ孔の存在を検出するに

は、まず、メソ多孔体の吸着等温線を得る。そして、適当な標準等温線から相対圧力 (P/P_0) を吸着層の膜厚 (t) に変換するための近似曲線を求め、この近似曲線を使って、メソ多孔体の吸着等温線における相対圧力を吸着層の膜厚に変換する。ここで標準等温線は、メソ多孔体と同様の BET 比表面積の C 値を有する材料を標準材料として、作成される。具体的には、組成の類似した非多孔質材料を用いる。例えば、メソ多孔体試料がシリカ材料であれば、非多孔質シリカを用いて作成した標準等温線を用いる。なお、 t -プロット法については、M. R. Bhamhani et al., J. Colloid and Interface Sci., 38, 109 (1972) に記載がある。

【0023】メソ多孔体にミクロ孔が存在しないとき、メソ多孔体試料の吸着等温線は標準等温線と一致し、 t -プロットは、原点を通過する直線になる。一方、ミクロ孔が存在する場合、 t -プロットした直線は、原点を通過せずに、縦軸 (y 軸) とこの交点、すなわち、 y 切片は正となる。この y 切片の値が、ミクロ孔の容積を示す。

【0024】さらに、MP 法により、ミクロ孔の孔径を求めることができる (R. S. H. Mikhalev et al., J. Colloid and Interface Sci., 26, 45 (1968))。この t -プロットにおいて、例えば、原点から 4 \AA 、 $4\text{ \AA} \sim 4.5\text{ \AA}$ 、 $4.5\text{ \AA} \sim 5\text{ \AA}$ ……の各 t 値区間について、第1、第2、第3… n 個の線形スロープを作成する。一例を、図1に示す。この線形スロープにおいて、吸着層の平均膜厚 (t) は、以下の式によって得られる。

$$t (\text{\AA}) = 10^4 \times (\text{吸着量 (V)} / \text{表面積 (BET)})$$

上記式から、各線形スロープにおける表面積を求めることができる。そして、例えば、厚さが $4\text{ \AA} \sim 4.5\text{ \AA}$ の範囲の細孔表面積は、第1のスロープから求めた表面積値と第2のスロープから求めた表面積値の差となる。この線形スロープの直線の傾きが減少しなくなるまで (すべてのミクロ孔が満たされた状態を示す) まで、以下の式に従ってミクロ孔容積 V を算出する。

$$\text{ミクロ孔容積 } V (\text{cc/g}) = 10^{-4} \times (S_1 - S_2) (t_1 + t_2) / 2$$

【0025】各 t 値区間について、得られた細孔容積の差 $\Delta V = V_n - V_{n-1}$ を平均細孔直径 r ($= (t_n + t_{n-1}) / 2$) の差 Δr ($= r_n - r_{n-1}$) で割ったものを、平均細孔直径 r に対してプロットすることにより、ミクロ孔の分布を得ることができる。一例を図2に示す。

【0026】本メソ多孔体においては、ミクロ孔容積が、 $0.01 (\text{ml/g})$ 以上 $0.3 (\text{ml/g})$ 以下であることが好ましい。ミクロ孔の特性が発現しやすいからである。また、より好ましくは、 $0.05 (\text{ml/g})$

以上 $0.3 (\text{ml/g})$ 以下であり、さらに好ましくは、 $0.1 (\text{ml/g})$ 以上 $0.3 (\text{ml/g})$ 以下である。また、ミクロ孔容積が全細孔容積の 10% 以上であることが好ましい。かかる孔容積率を有することにより、ミクロ孔の特性が発現しやすいからである。また、より好ましくは、 20% 以上 50% 以下であり、さらに好ましくは、 30% 以上 50% 以下である。

【0027】(細孔壁の厚さ) 本メソ多孔体は、細孔壁の厚さが 2 nm 以上であることが好ましい。細孔壁の強度、耐熱性、耐水熱性を確保する必要があるからであり、また、ミクロ孔の容積を確保することができるからである。ある程度の強度やミクロ孔容積があることにより、ミクロ孔による吸着分離特性や触媒特性が良好に発揮される。より好ましくは、 3 nm 以上であり、さらに、好ましくは、 4 nm 以上であり、最も好ましくは 5 nm 以上である。なお、細孔壁厚は、X線回折によって求めた格子定数 a_0 ($a_0 = d_{100} \times 2 / 1.732$) から中心細孔直径を差し引くことにより求めることができる。

【0028】本発明の多孔体の形態としては、粉末、顆粒、支持膜、自立膜、透明膜、配向膜、球状、纖維状、基板上のバーニング、 μm サイズの明瞭な形態をもつ粒子などを挙げることができる。好ましい形態は、粉末である。

【0029】(多孔体の製造方法) 本発明の多孔体は、好ましくは、以下の製造方法によって得ることができる。本発明の多孔体は、基本的には、メソ多孔体を構成する骨格成分を、細孔構造を得るためのテンプレート (鋳型) として界面活性剤を用いて、縮重合させ、その後、界面活性剤を除去することによって得られる。

【0030】(骨格成分) 無機系高分子主鎖を縮重合により形成する無機系骨格成分としては、アルコキシラン、ケイ酸ソーダ、あるいはシリカを用いることができる。アルコキシランとしては、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラプロポキシランを用いることができる。これらの骨格成分は、シリケート骨格を形成する。また、メチルトリメトキシラン、エチルトリメトキシラン等の低級アルキル基を備えたアルキルアルコキシラン、他の有機基あるいは官能基を備えたアルコキシラン等も用いることができる。有機基としては、他にフェニル基等を挙げることができる。官能基としては、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等を挙げることができる。これらの有機基あるいは官能基含有アルコキシランを用いれば、その有機基や官能基がシリケート基本骨格中に導入される。これらのアルコキシラン等は、1種類あるいは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】ケイ酸ソーダ、シリカ、あるいはアルコキシランの他に、他の元素を含む化合物も無機系骨格成分とすることができます。例えば、A1 源として擬ペーマ

イト、アルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウムあるいはジアルコキシアルミノトリアルコキシシランを添加することによって、 $SiO_2 - Al_2O_3$ からなる基本骨格のメソ多孔体が合成され得る。また、 Si を Ti 、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Sn 、 Hf 等の金属に置き換えた酸化化合物も使用することができる。これにより、種々の金属 (M^{n+} ; n は金属の電荷) をシリケート骨格内に含むメタロシリケート系メソ多孔体 ($SiO_2 - M^{n+}O_{n/2}$) を得ることができる。例えば、 $Ti(OOC_2H_5)_4$ 等のチタネート化合物、硫酸バナジル ($VOSO_4$)、ホウ酸 (H_3BO_3) または塩化マンガン ($MnCl_2$) をアルコキシシランに加えて共縮合反応を行うことによって、それぞれ Ti 、 V 、 B または Mn を導入したメタロシリケート系メソ多孔体を得ることができる。

【0032】また、無機／有機複合系骨格を縮重合により形成する無機／有機複合系の骨格成分として、以下の有機金属化合物を用いることができる。この有機金属化合物に含まれる有機基は、メソ多孔体の基本骨格中に有機基を導入することができる。この金属化合物は、2以上の金属原子と結合する有機基を有し、この有機基と結合する2以上の金属原子にはそれぞれ1以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を有する有機金属化合物を用いる。すなわち、この有機金属化合物において、有機基は、1又は2以上の炭素原子を有し、当該炭素原子が、2以上の金属原子と結合している。

【0033】金属原子としては、特に限定しないが、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、スズ、ハフニウム、マグネシウム、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、鉛、バナジウム等を挙げることができる。本発明で用いる有機金属化合物としては、各種金属原子を1種でも、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0034】この有機金属化合物における有機基は、1又は2以上の炭素原子を有し、当該炭素原子において金属原子との結合部位を2以上備えている。有機基中の1つの炭素原子において、金属原子との結合部位を2以上備える場合もあり、異なる2以上の炭素原子において、それぞれ金属原子との結合部位を備える場合もある。有機基については、2以上の金属原子と結合している以外には、特に限定しない。アルキル鎖、アルケニル鎖、ビニル鎖、アルキニル鎖、シクロアルキル鎖、ベンゼン環、ベンゼン環を含む炭化水素等の各種炭化水素の他、各種、水酸基、カルボキシル基、チオール基等の有機官能基と1又は2以上の炭素原子を備えた化合物に由来する有機基等、各種使用することができる。具体的には、メチレン基 ($-CH_2CH_2-$) 等のアルキル鎖やフェニレン基 ($-C_6H_4-$) がある。

【0035】さらに、本有機金属化合物には、有機基が

結合する各金属原子に、1以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を備える。アルコキシル基を構成する炭化水素基は、鎖式、環式、あるいは脂環式の炭化水素基である。好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数1～5の鎖状アルキル基である。また、ハロゲン基としては、各種ハロゲン原子、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等を用いることができる。アルコキシル基あるいはハロゲン基は、有機基が結合する各金属原子に、1以上備えていればよく、それ以上のアルコキシル基あるいはハロゲン基を備えていてもよい。このような有機金属化合物としては、具体的には、有機基の両端側に金属アルコキシル基や金属ハロゲン基を備えた有機金属化合物を挙げることができる。例えば、 $(CH_3O)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$ がある。 $-CH_2-CH_2$ の部分を $-C_6H_4-$ の様な他の有機基で置き換えた $(CH_3O)_3Si-C_6H_4-Si(OCH_3)_3$ も使用することができる。また、 Si を Al 、 Ti 、 Zr 、 Ta 、 Nb 、 Sn 、 Hf 等の他の金属に置き換えた化合物も使用することができる。また、このメトキシル基をハロゲン基で置き換えた化合物も使用することができる。なお、アルコキシル基及びハロゲン基は、縮重合反応における加水分解基である。

【0036】なお、この有機金属化合物には、金属原子、有機基の他に、さらに、他の原子や有機あるいは無機官能基を含めることができる。当該他の原子や官能基については特に限定しない。窒素、イオウ、各種ハロゲン等の原子がある場合はこれらの原子を含む官能基が含まれていてもよい。このように、有機金属化合物としては、上述の各種有機基及び各種金属原子を、様々に組み合わせたものを得ることができる。有機金属化合物は、1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。また、この有機金属化合物のみを骨格成分としてもよいし、アルコキシシラン等の他の骨格成分とこの有機金属化合物とを骨格成分としてもよい。

【0037】(テンプレート) テンプレートとなる界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤を用いることができる。非イオン性界面活性剤であれば、特に限定しないが、例えば、疎水性部分として炭化水素鎖を有し、親水性部分としてポリエチレンオキサイドを有するポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤を使用することができる。かかる界面活性剤として、 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)OH$ (以下、このような構造を $C_{16}EO_2$ と略して記載する。)、 $C_{12}EO_4$ 、 $C_{16}EO_{10}$ 、 $C_{16}EO_{20}$ 、 $C_{18}EO_{10}$ 、 $C_{16}EO_{20}$ 、 $C_{18}H_{35}EO_{10}$ 、 $C_{12}EO_{23}$ 、 $C_{16}EO_{10}$ 等を挙げることができる。

【0038】また、疎水性部分として、オレイン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸を有する各種ソルビタン脂肪酸エステル等がある。具体的には、 $CH_3C(CH_3)CH_2C(CH_3)_2C_6H_4$

$(OCH_2CH_2)^xOH$ (xは平均10である) Triton X-100 (アルドリッヂ)、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノラウリレート (Tween 20、アルドリッヂ) や、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノパルミテート (Tween 40)、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノステアレート、ポリエチレンオキサイド (20) ソルビタンモノオリエート (Tween 60) や、ソルビタンモノパルミテート (Span 40) 等がある。ポリエチレンオキサイド系非イオン系界面活性剤は1種類でも2種類以上を組み合わせても使用できる。

【0039】また、3つのポリアルキレンオキサイド鎖を有するトリブロックコポリマーも使用することができる。特に、ポリエチレンオキサイド鎖-ポリプロピレンオキサイド鎖-ポリエチレンオキサイド鎖を有するトリブロックコポリマーを使用することができる。この界面活性剤は、中央にポリプロピレンオキサイド鎖を有し、その両側にポリエチレンオキサイド鎖を有して両端末に水酸基を有する構造となっている。このトリブロックコポリマーの基本構造を $(EO)^x(PO)^y(EO)^x$ として表す。x, yは特に限定しない。例えば、x=5～110, y=15～70の範囲で構成されるトリブロックコポリマーを挙げることができる。好ましくは、x=15～20, y=50～60のトリブロックコポリマーである。なお、15、19、18、19、20から選択されるいずれかのX値と、y=50～60に含まれるいずれかの整数であるy値、とを組み合わせて得られる $(EO)^x(PO)^y(EO)^x$ が好ましいトリブロックコポリマーである。また、ブロックを逆配列した、ポリプロピレンオキサイド鎖-ポリエチレンオキサイド鎖-ポリプロピレンオキサイド鎖を有するトリブロックコポリマー ($(PO)^x(EO)^y(PO)^x$) も同様に使用することができる。このコポリマーについても、特に、x, yを限定しないが、x=5～110, y=15～70の範囲が好ましく、より好ましくは、x=15～20, y=50～60のトリブロックコポリマーである。

【0040】トリブロックコポリマーとしては、具体的には、 $EO_5PO_{70}EO_5$ 、 $EO_{13}PO_{30}EO_{13}$ 、 $EO_{20}PO_{30}EO_{20}$ 、 $EO_{26}PO_{39}EO_{26}$ 、 $EO_{17}PO_{56}EO_{17}$ 、 $EO_{17}PO_{58}EO_{17}$ 、 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ 、 $EO_{80}PO_{30}EO_{80}$ 、 $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ 、 $EO_{100}PO_{39}EO_{100}$ 、 $EO_{19}PO_{33}EO_{19}$ 、 $EO_{26}PO_{39}EO_{26}$ 等を利用できる。好ましくは、 $EO_{17}PO_{56}EO_{17}$ 、 $EO_{17}PO_{58}EO_{17}$ 等である。これらのトリブロックコポリマーは BASF 社等から商業的に入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望のx値とy値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。トリブロックコポ

リマーは1種あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0041】また、エチレンジアミンの2個の窒素原子にそれぞれ2本のポリエチレンオキサイド鎖-ポリプロピレンオキサイド鎖が結合されているスターダイブロックコポリマーも使用できる。例えば、 $(EO_{113}PO_{22})_2NCH_2CH_2N(PO_{22}EO_{113})_2$ 、 $(EO_3PO_{18})_2NCH_2CH_2N(PO_{18}EO_3)_2$ 、 $(PO_{19}EO_{16})_2NCH_2CH_2N(EO_{16}PO_{19})_2$ 等を挙げることができる。スターダイブロックコポリマーは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0042】また、1級アルキルアミン等も、非イオン性界面活性剤として使用できる。なお、用いる界面活性剤の種類により、具体的には、界面活性剤のアルキル鎖を始めとする疎水性部分の長さ等により、得られる細孔径を制御することができる。

【0043】(縮重合) 次に、これらの骨格成分と界面活性剤とを含む反応系(液体)からメソ多孔体を得る。縮重合反応における溶媒は、水、有機溶媒、水と有機溶媒の混合溶媒等を使用することができるが、水を用いることが好ましい。また、縮重合反応の反応系は、アルカリ性、中性、酸性を特に限定はしないが、酸性であることが好ましい。具体的には、pH 1以下であることが好ましい。例えば、塩酸、ホウ酸、臭素酸、フッ素酸、ヨウ素酸、硝酸、硫酸、リン酸等を用いることができる。本発明においては、酸は1種類あるいは2種類以上を組み合わせて使用することができる。本発明において使用する酸は、好ましくは塩酸、硫酸である。塩酸を使用して pH 0.5以下とすることが特に好ましい。

【0044】本発明の多孔体を得るには、界面活性剤を低濃度とすることが好ましい。好ましくは、反応系に使用する全溶媒量に対して、29.67g/1未満の範囲である。29.67g/1以上ではミクロ孔を形成しないからである。また、7g/1以上であることが好ましい。7g/1未満ではミセルを形成にしくいからであり、好ましくはその上限濃度は、29g/1以下であり、さらに好ましくは、25g/1以下であり、より好ましくは20g/1以下である。また、下限の濃度は、10g/1以上が好ましく、より好ましくは12g/1以上である。なお、約15g/1が好ましい。また、界面活性剤1gに対して、骨格成分が0.012モル以上であることが好ましい。

【0045】各反応系成分を混合するには、特に限定しないが、界面活性剤を溶媒と混合し、同時に、あるいは、引き続いて酸を添加して好ましい酸性雰囲気とし、骨格成分を添加することが好ましい。界面活性剤や酸等を添加する混合系の温度や時間は、界面活性剤が均一に溶解する溶液が得られればよく、特に限定しないが、0℃以上100℃以下であることが好ましい。

【0046】界面活性剤と骨格成分とが縮重合可能な状況、例えば、酸性雰囲気下で存在すれば、縮重合反応が開始する。骨格成分は一度に添加してもよいし、攪拌しつつ少しずつ添加してもよい。骨格成分を添加する際の温度は、特に限定しないが、35°C以上80°C以下であることが好ましく、40°C以上45°C以下がより好ましい。また、添加にかける時間も特に限定しないが、1分以上であることが好ましい。

【0047】反応系においては、各構成成分のモル比、すなわち、骨格成分：界面活性剤：塩酸：溶媒のモル比は、0.042～0.175：0.00073～0.0030：1：27.79であることが好ましい。この場合、溶媒が水であることがより好ましい。また、骨格成分：界面活性剤のモル比（骨格成分／界面活性剤）は、6.0以上とすることが好ましい。より好ましくは9.0以上であり、さらに好ましくは12.0以上である。本モル比が増大することにより、細孔径を小さくすることができ、細孔壁厚を厚くすることができる。同時に、細孔容積も小さくすることができる。また、本モル比を大きくすることにより（細孔壁厚を厚くすることにより）、ミクロ孔容積を増大させることができる。さらに、本モル比の増大により、細孔容積が減少しミクロ孔容積が増加することから、細孔容積に対するミクロ孔容積の割合（%）を増大させることができる。なお、本モル比を大きくするという場合、界面活性剤の使用量を低減すること、および／または、骨格成分の使用量を増加させることによる。界面活性剤が一定濃度以下であれば、具体的には、29.67g/1未満、より好ましくは、15g/1以下であれば、骨格成分の使用量を増加することにより、効果的にミクロ孔容積を増大させる等の効果を得ることができる。骨格成分の使用量は好ましくは、界面活性剤1gに対して0.012モル以上である。

【0048】縮重合反応温度は、使用する界面活性剤や骨格成分の種類や濃度によっても異なるが、通常は、0°C以上100°C以下の範囲で行われる。好ましくは、35°C以上80°C以下である。特に、トリブロックコポリマーを界面活性剤として用いる場合には、40°C以上45°C以下が好ましい。温度が低い方が生成物の構造の規則性が高くなる傾向がある。また、温度の低い方が、細孔径が小さくなり細孔壁厚が厚くなる傾向がある。縮重合時間は、反応系の構成成分によって異なるが、通常は、8時間～24時間の範囲である。また、反応は、静置状態あるいは攪拌状態、攪拌状態と静置状態とを組み合わせて行ってもよい。また、反応状態によって、温度条件を変えることができる。

【0049】なお、本多孔体の細孔径は、界面活性剤に加え疎水的な化合物、例えばトリメチルベンゼンやトリイソプロピルベンゼンなどを添加することにより制御することができる。

【0050】（水熱処理）縮重合反応の後、必要あれば

水熱処理を行う。多孔体前駆体（即ち界面活性剤が細孔内に充填されたままのもの）から界面活性剤を取り除く処理を行う前に、以下のように水熱処理する。すなわち、多孔体前駆体を縮重合反応において使用したのと同様の界面活性剤を含む水溶液（典型的には縮重合反応時と同等かそれ以下の界面活性剤濃度とする）中に分散させ、当該前駆体を50°C以上200°C以下の範囲内で水熱処理する。具体的には、反応液をそのままあるいは希釈して加熱する。加熱温度は、好ましくは60°C以上100°C以下であり、より好ましくは70°C以上80°C以下である。また、このときのpHはややアルカリ性がよく、好ましくは8以上8.5以下である。適宜、塩酸または水酸化ナトリウムで調整すればよい。この処理時間は特に制限するものではないが、1時間以上が好ましく、3時間～8時間がさらに好ましい。それ以上、長時間継続して行ってもよいが、あまり長時間行っても効果に顕著な差はみられなくなる。なお、水熱処理は処理液を攪拌しつつ行うのが好ましい。この水熱処理後、前駆体を沪過、乾燥し、余剰の処理液を取り去る。なお、前駆体を上記水溶液中に分散後、水熱処理を開始する前に予め室温で数時間攪拌処理を行ってもよい。これにより、上記水熱処理に基づく以下の効果をより高めることができる。

【0051】以上のように水熱処理を施す結果、界面活性剤除去後の多孔体の強度および構造規則性を向上させることができる。このため、上記水熱処理を施さないものと比較して、細孔安定性および構造規則性即ち細孔分布の均一性に優れたメソ多孔体を提供することができる。従って、例えば、ヘキサゴナル構造の多孔体前駆体を本水熱処理に供することによって、メソ多孔体（最終生成物）における細孔のサイズを、細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれる程度に容易に均一化させることができる。

【0052】（界面活性剤の除去）縮重合反応後、あるいは水熱処理後、生成した沈殿あるいはゲルを沪過し、必要であれば洗浄を行った後に乾燥することにより固形生成物が得られる。次いで、この固形生成物から界面活性剤を除去する。これら固化した生成物からの界面活性剤の除去は、焼成による方法と水やアルコール等の溶媒で処理する方法がある。焼成による方法では、300°Cから1000°Cの範囲で、好ましくは400以上700°C以下の範囲に加熱する。加熱時間は30分以上あればよいが、完全に有機成分を除去するには1時間以上加熱するのが好ましい。雰囲気は空気を流通させればよいが、多量の燃焼ガスが発生するため、燃焼初期は窒素等の不活性ガスを流通してもよい。

【0053】溶媒等で処理する方法では、界面活性剤に対する溶解度の大きい溶媒に固形生成物を分散させ、攪拌した後に固形分を回収することにより行う。溶媒とし

ては界面活性剤に対する溶解度の大きいもの、例えば、水、エタノール、メタノール、アセトン等を用いることができる。水で処理する場合には、25°C以上80°C以下の範囲で行なうことが好ましい。十分な溶解性を得るために、少量の陽イオン成分を添加してもよい。添加する陽イオン成分を含む物質としては、塩酸、酢酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム等がある。陽イオンの添加濃度は、0.1～1.0モル/1が好ましい。エタノール溶液に対する固形生成物の分散量は、エタノール溶液100ccに対し、固形生成物が0.5から5.0gが好ましい。分散液の攪拌は25°C～100°Cの温度範囲で行なうのが好ましい。特に、非イオン性の界面活性剤の場合は、溶媒だけで抽出される場合がある。また、塩酸を添加した水あるいは水を溶媒に用いることにより、界面活性剤の抽出が容易になる場合がある。なお、粉碎やふるい分け、あるいは成型は、界面活性剤を除去する前でも後でもよい。

【0054】好ましい縮重合方法としては、骨格成分として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の炭素数1～5のテトラ低級アルコキシシラン、あるいは、 $(CH_3O)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3O)_3Si-C_6H_4-Si(OC_2H_5)_3$ 等を用い、界面活性剤として、 $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ として表されるトリブロックコポリマー（ただし、 $x=15\sim20$ 、 $y=50\sim60$ ）の濃度が29.67g/1未満の反応系で、無機系骨格成分および/または無機/有機複合系骨格成分を縮重合する、メソ多孔体の製造方法。

【0055】このような反応系によれば、X線回折パターンにおいて1nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有し、および/または、中心細孔直径の±4.0%の範囲に全細孔容積の6.0%以上が含まれており、前記細孔間に有る細孔壁が多孔質である、メソ多孔体が得られやすい。また、この多孔体において、中心細孔直径が4nm～7nmであるメソ多孔体が得られやすい。また、ミクロ孔容積が0.05g/1以上0.3g/1以下（好ましくは、0.2g/1程度）であり、ミクロ孔径は、0.2nm以上2nm以下（好ましくは1.6nm程度）のものが得られやすい。

【0056】以上説明したように、本発明では、以下の実施形態を採ることができる。

(1) X線回折パターンにおいて1nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有する多孔体であって、細孔径分布曲線における中心細孔直径が2nm以上であり、この中心細孔直径の±4.0%の範囲に全細孔容積の6.0%以上が含まれており、前記細孔間に有る細孔壁が多孔質である、メソ多孔体。

(2) X線回折パターンにおいて5nm以上のd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有する、前記(1)記載のメソ多孔体。

(3) 細孔壁の孔部容積が0.01ml/g以上0.3ml/g以下である前記(1)又は(2)記載のメソ多孔体。

(4) 前記細孔壁の孔部の孔径が、0.2nm以上2nm以下である前記(1)～(3)のいずれかに記載のメソ多孔体。

(5) 前記細孔壁の孔部容積が全細孔容積の10%以上である、前記(1)～(3)のいずれかに記載のメソ多孔体。

(6) 前記細孔壁の厚さが、3nm以上である前記(1)～(3)のいずれかに記載のメソ多孔体。

(7) $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ として表されるトリブロックコポリマー（ただし、 $x=15\sim20$ 、 $y=50\sim60$ ）の濃度が29.67g/1未満の反応系で、無機系骨格成分および/または無機/有機複合系骨格成分を縮重合する、メソ多孔体の製造方法。

(8) 前記トリブロックコポリマーの濃度が、1.5g/1以下である、前記(7)記載の製造方法。

(9) 前記トリブロックコポリマー1gに対する骨格成分が0.012モル以上である前記(7)又は(8)記載の製造方法。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、細孔壁の多孔質構造に基づく分離・吸着特性を備えたメソ多孔体を提供できる。

【0058】

【実施例】以下、本発明の具体的に実施した実施例について説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

(メソ多孔体の合成) 非イオン系界面活性剤として、 $(EO)_{17}(PO)_{58}(EO)_{17}$ の組成式で表されるトリブロックコポリマー（以下、単にP104という。BASF製）を用いて、骨格成分として、テトラエチルシリケート(TEOS)を用いた。P104の存在下、TEOSを塩酸を触媒として加水分解して縮合させた。1.76gのP104(0.00035モル)を、10.5mlのイオン交換水に溶解させ、この界面活性剤溶液に12N塩酸20ml(0.24モル)を加えた（全水量6.67モル、界面活性剤濃度：14.67g/1）。45°Cの湯浴中で、この混合液に対して、4.73gのTEOS(0.021モル)を一度に加えて、8時間攪拌した。さらに、80°Cのオイルバス中に8時間静置した。生成した白色沈殿を吸引ろ過により収集し、多量のイオン交換水で十分洗浄後、45°Cの乾燥器中に一晩放置した。界面活性剤の除去は、エアーを流しながら（流速0.5ml/min）、室温から550°Cまで2時間かけて昇温し、550°Cで6時間焼成することにより行った。この結果、試料1の多孔体（粉末）を得た。

【0059】(生成物の構造解析) 試料1の低角域のXRDパターンを図3に示した。試料1については、 $d = 1.96$ に強いピークとその高角側に弱いピークが見られた。この回折パターンは低角側より(100)、(110)、(120)面の回折面に帰属され、試料1は、はヘキサゴナル構造を示していることが確認できた。図4の(a)に試料1の窒素吸着等温線、図4(b)にBJH法により求めた細孔分布曲線を示す。細孔分布曲線から、中心細孔直径は、6.0 nm、比表面積717.5 m²/g、全細孔容量(相対圧P/P0=0.98時)は、1.11 m³/gを示した。粉末X線回折により求めた格子定数a₀(a₀=d₁₀₀×2/1.732)と窒素吸着測定により、求めた細孔直径の差より、細孔壁厚は、5.08 nmを示した。

【0060】また、比表面積38.7 m²/gの非多孔質シリカの窒素吸着等温線を標準等温線として、得られた試料1の窒素吸着等温線をtープロットしてミクロ孔容積を算出した。標準等温線のデータを図5に示し、また、tープロット変換する際の相対圧力の各範囲で適用する近似曲線を図6に示す。この近似曲線を用いて、試料1の窒素吸着等温線をtープロットしたグラフを図7に示す。このグラフから、試料1には、ミクロ孔が存在し、全ミクロ孔容積は、0.057 m³/gであることがわかった。また、このtープロットを用いてMP法によって求めたミクロ孔の孔径分布曲線を図8に示す。この分布曲線によれば、ミクロ孔の孔径は、1.71 nmであった。これらの解析結果を図9に示す。

【0061】(実施例2~4) TEOSの使用量を6.56 g(0.0315モル)、8.75 g(0.042モル)、11.04 g(0.053モル)とする以外は、実施例1と同様の配合と操作により、試料2、3及び4の多孔体(粉末)を得た。これらの試料の窒素吸着等温線を図10~図12に示した。また、粉末X線回折及び窒素吸着等温線に基づく解析結果を図9に示した。試料1の結果とあわせると、細孔直径は、骨格成分/界面活性剤のモル比が増加するのに従い、6.0~4.86 nmまで減少した。比表面積は、717.1~874.8 m²/gに増加した。細孔壁の厚さは仕込み比の増加に従い、4.36~6.46 nmまで増加した。細孔容積は、1.11~0.44 m³/gに減少した。

【0062】実施例1同様に標準等温線を用いて各試料2~4の窒素吸着等温線をtープロットしてミクロ孔容積を算出した。また、MP法によってミクロ孔分布曲線を得た。各仕込み比の全ミクロ孔容積およびミクロ孔径の結果を図9に示した。試料1の結果とあわせると、モル比の増大より、全ミクロ孔容積は0.057~0.208 m³/gの範囲で増加し、ミクロ孔径は、1.71~1.54 nmの範囲であった。これらの結果より、界面活性剤濃度が一定濃度以下の場合には、骨格成分/界面活性剤のモル比を増大させること、具体的には、6.0

~150の範囲で増大させることにより、ミクロ孔容積を制御できた。同時に、細孔径や細孔容積も制御できた。また、本モル比の増大により、細孔容積が減少しミクロ孔容積が増加することから、細孔容積に対するミクロ孔容積の割合(%)が、5.4~39.0%に増大した。

【0063】(比較例) ミクロ孔形成が、界面活性剤濃度と密接な関係があることを調べるために、P104を3.56 g使用して(界面活性剤濃度29.67 g/1)、P104の使用量以外は実施例1と同様に操作して比較試料を得た。この試料は、粉末X線回折により、ヘキサゴナル構造を示した。窒素吸着等温線を図13に示す。得られた細孔分布曲線から、中心細孔直径は、8.9 nmであり、比表面積は、850 m²/g、細孔壁厚は、3.1 nmを示した。また、標準等温線を用いて吸着等温線をtープロットしたものを図14に示す。吸着等温線は、標準曲線と一致し、ミクロ孔容は存在していないかった。解析結果を、図9に合わせて示す。

【0064】(実施例5) 0.44 gのP104(0.00009モル)を26.5 mlのイオン交換水に溶解させ、これに12N塩酸水溶液5 ml(0.061モル)を加えた(全水量1.67モル)。この混合液を45°Cで激しく攪拌しながら、骨格成分である(CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(OCH₃)₃(BEMe)(0.00525モル)1.42 gをゆっくりと加えてそのまま10時間攪拌した。BEMeを加えて数分以内に白色沈殿の前駆体が生成した。さらに、70°Cの湯浴中で10時間攪拌し、前駆体をろ過した。前駆体は300 mlのイオン交換水で2回洗浄後、45°Cの乾燥器に一晩放置した。これを前駆体試料5(粉末)とした。

【0065】(実施例6) また、前駆体試料5の0.35 gを100 mlのエタノールに分散させ、超音波洗浄器に約15分さらし、ろ過により沈殿物を回収した。この操作を2回行った後、45°Cの乾燥器に一晩放置して、試料6(粉末)を得た。

【0066】(実施例7) 0.44 gのP104(0.00009モル)を26.5 mlのイオン交換水に溶解させ、これに12N塩酸水溶液5 ml(HCl:0.061モル)を加えた(全水量1.67モル)。45°Cの湯浴中で激しく攪拌しながら、BEMe 1.42 g(0.00525モル)をゆっくり加え、そのまま10時間攪拌した。モノマーを加えて、数分以内に白色沈殿が生じた。さらに70°Cの湯浴中で10時間攪拌した。次に、70°Cの湯浴中で、この反応液に3N水酸化ナトリウム水溶液12 ml(NaOH:0.036モル)を加えて3時間攪拌し、白色沈殿をろ過した。沈殿は300 mlのイオン交換水で2回洗浄後、45°Cの乾燥器に一晩放置し、前駆体試料7(粉末)を得た。

【0067】(生成物の構造解析) 粉末X線回折によ

り、生成物の構造解析を行った。図15に前駆体試料5の低角域のXRDパターンを示す。この前駆体については、低角域に $d = 92, 91 \text{ \AA}$ ($2\theta = 0, 945$) の強いピークとその高角側に弱いショルダーピークが見られた。

【0068】図16に試料6のXRDパターンを示す。エタノール溶媒による界面活性剤の除去後も、骨格構造は保持されていた。 $d = 95, 54 \text{ \AA}$ ($2\theta = 0, 920$) であった。図17に前駆体試料7のXRDパターンを示す。この前駆体については、 $d = 94, 91 \text{ \AA}$ ($2\theta = 0, 930$) の強いピークとその高角側に弱いショルダーピークが見られた。前駆体試料5と比較することにより、白色沈殿が生成後、反応系のpHを酸性から塩基性にすることで、骨格内の縮重合度が向上し、構造の規則性が良くなる傾向を示した。

【0069】試料6につき、窒素吸着測定を行った。図18に窒素吸着等温線を示す。相対圧力 $P/P_0 = 0.5$ 附近に、毛細管凝縮による吸着量の急激な立ち上がりが観察され、細孔を有していることを示した。BJH法を用いて解析した細孔分布曲線を図19に示す。これより、この多孔体は、4.55 nmの細孔直径を有することがわかった。BET比表面積は $878.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、細孔壁厚は 6.53 nm と非常に厚いことが確認された。

【0070】試料6の吸着等温線から t -プロット法及びMP法を用いてミクロ孔の解析を行った。試料6の窒素吸着等温線を t -プロット変換した結果を図20に示す。 t -プロットには、図5に示した、比表面積 $38.7 \text{ m}^2/\text{g}$ の非多孔質シリカの窒素吸着等温線を標準等温線として用いた。 t -プロットのy切片により、ミクロ孔容積を求めた結果、 0.208 ml/g のミクロ孔容積を有することを示した。図21にMP法によるミクロ孔の分布曲線を示す。MP法によるミクロ孔の直径は、 1.52 nm であることを示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】細孔容積 (V) と厚み (t) のプロットにおいて、各 t 値区間の傾きを表す各スロープを示した図である。

【図2】図1に基づいて作成したミクロ孔の分布曲線を示す。

【図3】試料1のXRDパターンを示す図である。

【図4】試料1の窒素吸着等温線 (a) と、BJH法により求めた細孔分布曲線 (b) を示す図である。

【図5】標準等温線のデータを示す図である。

【図6】標準等温線に基づいて得た近似曲線を示す図である。

【図7】試料1の窒素吸着等温線を t -プロットしたグラフを示す図である。

【図8】図7の t -プロットを用いてMP法によって求めたミクロ孔の孔径分布曲線を示す図である。

【図9】試料1~4、比較例の解析結果を示す図である。

【図10】試料2の窒素吸着等温線を示す図である。

【図11】試料3の窒素吸着等温線を示す図である。

【図12】試料4の窒素吸着等温線を示す図である。

【図13】比較試料の窒素吸着等温線を示す図である。

【図14】比較試料の窒素吸着等温線を t -プロットした図を示す。

【図15】前駆体試料5のXRDパターンを示す図である。

【図16】試料6のXRDパターンを示す図である。

【図17】前駆体試料7のXRDパターンを示す図である。

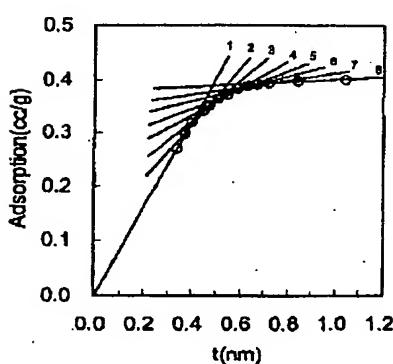
【図18】試料6の窒素吸着等温線を示す図である。

【図19】試料6のBJH法による細孔分布曲線を示す図である。

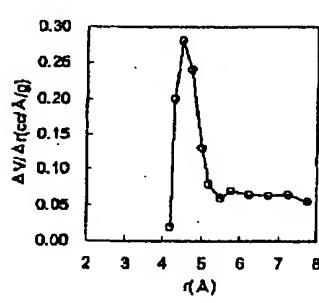
【図20】試料6の窒素吸着等温線を t -プロットした図を示す。

【図21】試料6のミクロ孔の孔径分布曲線を示す。

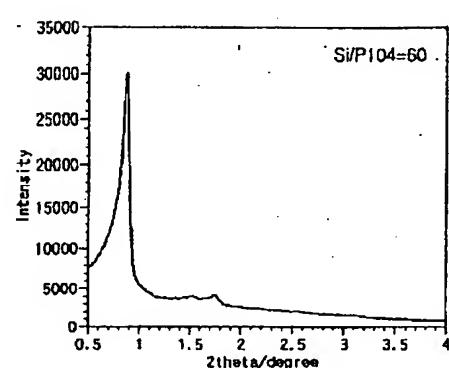
【図1】



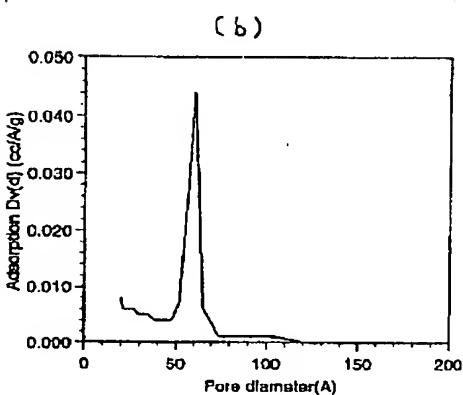
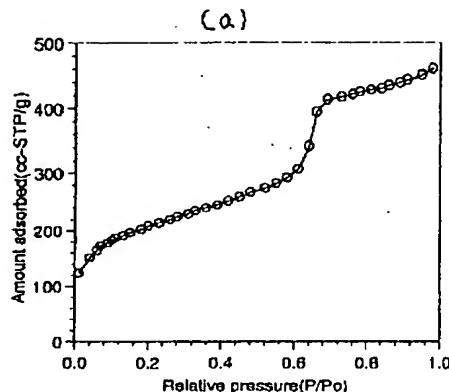
【図2】



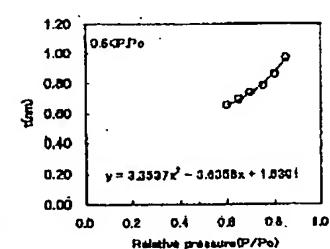
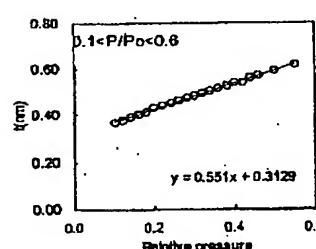
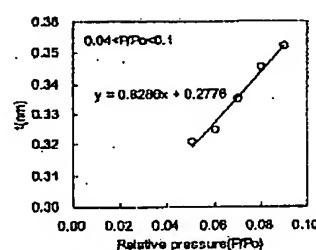
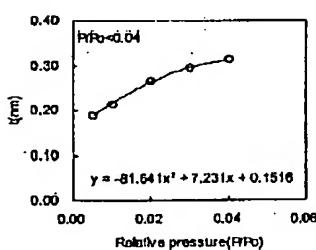
【図3】



【図4】



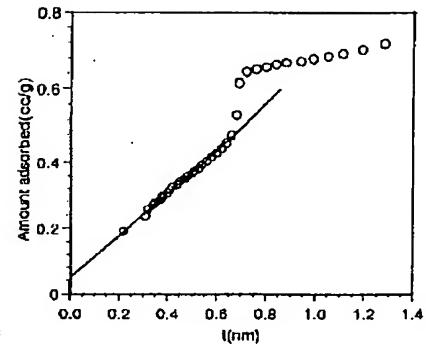
【図6】



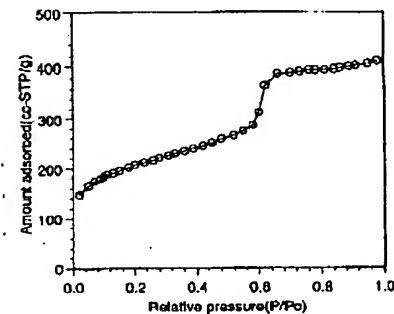
【図5】

表1. 摂取等温線データ			
相対圧力 (P/Po)	吸着量 (V) (mmol/m ³)	吸着層数 (v/v _m)	吸着膜厚 (t) (nm)
0.001	4.0	0.390	0.138
0.005	5.4	0.527	0.186
0.010	6.2	0.605	0.214
0.020	7.7	0.751	0.266
0.030	8.5	0.829	0.293
0.040	9.0	0.878	0.311
0.050	9.3	0.907	0.321
0.060	9.4	0.917	0.325
0.070	9.7	0.946	0.335
0.080	10.0	0.975	0.345
0.090	10.2	0.995	0.352
0.100	10.3	1.024	0.362
0.120	10.8	1.053	0.373
0.140	11.3	1.102	0.390
0.160	11.6	1.131	0.400
0.180	11.9	1.161	0.411
0.200	12.4	1.209	0.428
0.220	12.7	1.239	0.438
0.240	13.0	1.268	0.449
0.260	13.3	1.297	0.459
0.280	13.6	1.326	0.470
0.300	13.9	1.356	0.480
0.320	14.2	1.385	0.490
0.340	14.5	1.414	0.501
0.360	14.8	1.443	0.511
0.380	15.1	1.473	0.521
0.400	15.5	1.512	0.535
0.420	15.6	1.521	0.539
0.440	16.1	1.570	0.556
0.460	16.4	1.599	0.566
0.500	17.0	1.658	0.587
0.550	17.8	1.736	0.613
0.600	18.9	1.843	0.632
0.650	19.9	1.941	0.687
0.700	21.3	2.077	0.735
0.750	22.7	2.214	0.784
0.800	25.0	2.438	0.863
0.850	28.0	2.731	0.967
0.900	37.0	3.608	1.277

【図7】

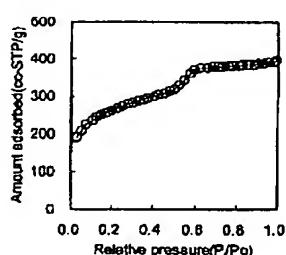
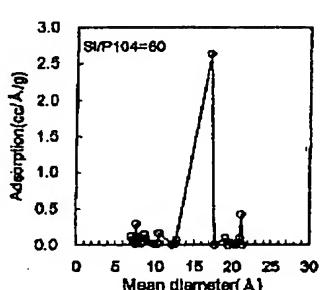


【図10】



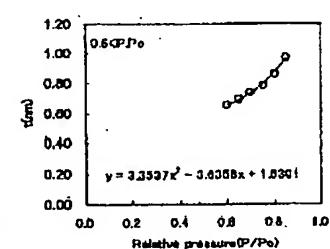
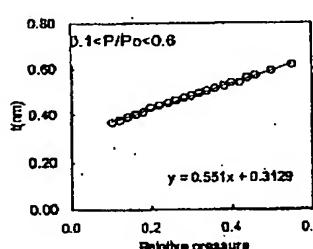
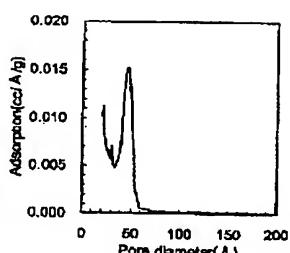
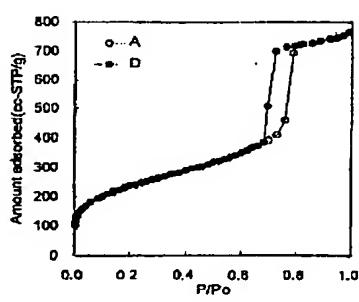
【図18】

【図8】



【図19】

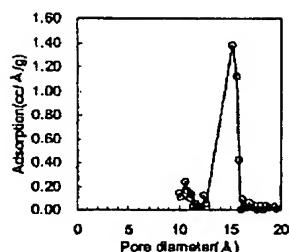
【図13】



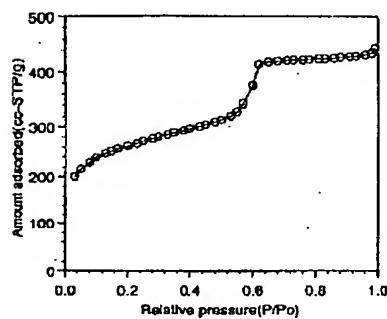
【図9】

界面活性剤濃度 g/l	モル比 (骨格成分/P104)	BET m^2/g	細孔		ミクロ孔		細孔に対するミクロ孔の 容積の割合%		
			直 径 nm	容積 ml/g	細孔壁厚 nm	直 径 nm			
試料1	14.67	60	717.5	0.00	1.11	4.36	1.71	0.06	5.4%
試料2	14.67	80	723.0	5.34	1.13	5.34	1.83	0.09	8.0%
試料3	14.67	120	874.8	5.20	0.58	5.78	1.54	0.21	36.2%
試料4	14.67	150	810.7	4.86	0.44	8.46	1.59	0.17	39.0%
比較試料	29.67	60	850.0	8.90	—	3.10	n.d.	n.d.	n.d.

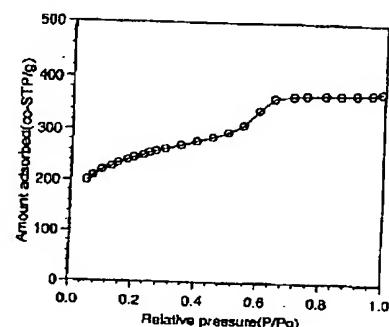
【図21】



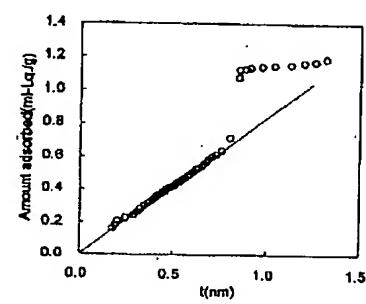
【図11】



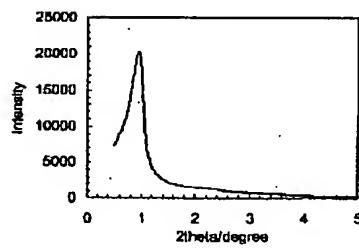
【図12】



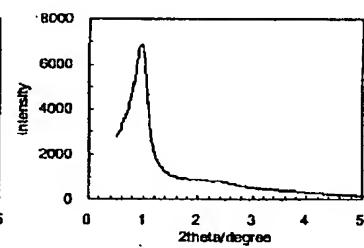
【図14】



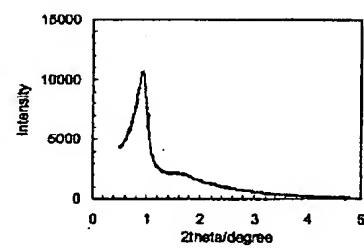
【図15】



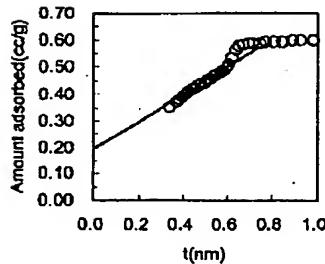
【図16】



【図17】



【図20】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G066 AA18A AA22B AA61B AC22D
AE20D BA24 BA25 BA26
BA31 FA05 FA07 FA21 FA37
4G069 AA08 AA12 AA14 BA07A
BA07B BA21A BA21B BA23A
BA23B BC16B BC50B BC51B
BD05A BD05B BE01B BE32A
BE32B EC06X EC06Y EC09X
EC09Y EC18X EC18Y ZA01A
ZA01B ZA42A ZA42B ZB03
ZB05 ZC02 ZC04 ZC05 ZC07
ZC09 ZD03
4G073 BA20 BA21 BA63 BB02 BB04
BB13 BB57 BB58 BB71 BC02
CZ01 CZ52 DZ04 FA15 FB41
FB42 FC13 FC18 GA03 GA11
GA12 GA13 GA14 GA19 UA01
UA06

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281331

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl. C01B 39/00
B01J 20/10
B01J 29/00

(21)Application number : 11-124690 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 26.03.1999 (72)Inventor : MIYAZAWA KOJI
INAGAKI SHINJI

(54) MESOPOROUS BODY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous body with porous pore walls, which has a peak at the diffraction angle corresponding to a specified d-value in a X-ray diffraction pattern by condensing and polymerizing an inorg. skeleton component and/or an inorg./org. composite skeleton component in the reaction system having less than a specified concn. of a nonionic surfactant.

SOLUTION: The concn. of a nonionic surfactant is preferably <29.67 g/l. The mesoporous material shows one or more peaks at the diffraction angles corresponding to the d-value over 1 nm in a X-ray diffraction pattern. An inorg. skeleton component such as an alkoxy silane which forms a silicate skeleton and a polyethylene oxide-based nonionic surfactant as a template are mixed in a solvent such as water with the pH controlled to ≤0.5 to condensate and polymerize them at 35 to 80° C. The molar ratio of the skeleton component: surfactant:hydrochloric acid:solvent is preferably (0.042 to 0.175):(0.00073 to 0.030):1:27.79. The obtd. mesoporous body has ≥2 nm center pore diameter and has ≥60% of the whole pore volume in the pores of diameters within ±40% of the center pore diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The meso porous body whose pore wall of this porous body it is the porous body which has one or more peaks in whenever [angle-of-diffraction / which is equivalent to d value of 1nm or more in an X diffraction pattern], and is porosity.

[Claim 2] The meso porous body according to claim 1 whose main pore diameter in a pore-volume-distribution curve is 2nm or more.

[Claim 3] The meso porous body whose main pore diameter in a pore-volume-distribution curve is 2nm or more and whose pore wall which 60% or more of total pore volume is contained in the range which is **40% of this main pore diameter, and is between said pores is porosity.

[Claim 4] A meso porous body given in either of claims 1-3 whose presentations of said pore wall are the oxides containing silicon.

[Claim 5] The manufacture approach of a meso porous body that the concentration of a nonionic surfactant carries out condensation polymerization of an inorganic system frame component, and/or inorganic / organic multicompartment system frame component by the system of reaction of less than 29.67 g/l.

[Claim 6] The manufacture approach of a meso porous body according to claim 5 that the frame component to 1g of said surfactants is 0.012 mols or more.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention belongs to the technique about the meso porous body which can serve as adsorption and a catalyst ingredient useful to adsorption separation or alternative catalytic reaction.

[0002]

[Description of the Prior Art] It has the bigger pore diameter of 1.5 to 30nm than the pore of a zeolite, and there is a meso porous molecular sieve (henceforth a meso porous body) as a porous material which a pore diameter becomes from the inorganic oxide which it is uniform and has been arranged regularly.

[0003] As a meso porous body, a layer-like silicate mineral (money dynamite) is heated in the water solution of alkyl trimethylammonium. After making the silicate frame of three dimensions form, manufacture by removing a surfactant for example, there are FSM-16 (T. — Yangisawa et al., Bull.Chem.Soc., Jpn., and 63,988 (1990) —) S. Inagaki et al., J.Chem.Soc., Chem.Commun., 680 (1993). Moreover, as other things, sodium silicate, a silica, or Si alkoxide is heated in the water solution of a surfactant. After making the surroundings of the micell which a surfactant forms, or a clearance carry out condensation of the silicate and making a frame form in it, by removing a surfactant, it manufactures, for example, there are M41S (MCM-41, MCM-48) (C. — T.Kresse et al., Nature, and 359,710 (1992) —) J. S.Bek et 114 al., J.Am. Chem.Soc., 103, 1834 (1982). Although the meso porosity ingredient of the organization of SiO₂ or SiO₂-aluminum 203 was compounded at the beginning, the thing of a presentation of the metallocsilicate (SiO₂-MOn/2) which contains the metal (Mⁿ⁺ and n show a metalated charge,), or after that versatility in a silicate frame was compounded. Furthermore, recently, the meso porous body of the transition-metals oxide of Al12O₃, TiO₂, Nb205, SnO₂, and ZnO₂ grade which does not contain Si came to be compounded. Since these meso porous bodies have having the pore which is extent which can also fully incorporate a large molecule structurally, and about 1nm very thin pore box-frame construction, they are equipped with the description of having a big specific surface area of about 1000m²/g, and the big pore volume of about 1 cc/g. For this reason, the molecule of the reaction catalyst of the organic compound of functionality with which the diameter of a molecule was too large so that it might enter in the pore of a zeolite, adsorption material, and the usual magnitude can also make it diffuse the inside of pore whether you are Sumiya. Therefore, it considers as the mass adsorption material which can absorb high-speed catalytic reaction with the need of making it reacting to this meso porosity ingredient at high speed, or a lot of adsorbates, and the application is expected.

[0004] An organic radical is introduced into the inorganic frame front face of these meso porous bodies, i.e., the internal surface of pore, and the attempt which gives alternative adsorption capacity and a unique catalyst function to the meso porous matter is also performed. Moreover, apart from the surface treatment of a meso porous body, the attempt which introduces the organic substance in the synthetic phase of a meso porous body is also performed. These changed meso porous bodies were what is going to give a new catalyst property and an adsorption property by embellishing a pore frame and a pore wall organically.

* [0005] In recent years, the meso porous body which used triblock copolymer as mold of a meso hole is obtained as a non-ion system surface active agent. This non-ion system activator is expressed with the empirical formula of (EO)x (PO)y(EO)x [EO= ethylene oxide and PO= propylene oxide]. Especially in such a meso porous body, it has about 3-6nm very thick pore box-frame construction.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the various attempts which are going to change the pore wall of a meso porosity ingredient in presentation as mentioned above, and are going to change an adsorption property and a catalyst property have been made, the attempt which is going to change a pore wall structurally is not made by distributing a pore (micropore) over the pore wall itself which separates pore.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed this invention paying attention to making a pore wall into porosity separately from the pore arranged regularly as a gestalt with a new meso porous body. That is, this invention is a porous body which has one or more peaks in whenever [angle-of-diffraction / which is equivalent to d value of 1nm or more in an X-diffraction pattern], and offers the meso porous body whose pore wall of this porous body is porosity. In this meso porous body, the meso porous body whose main pore diameter in a pore-volume-distribution curve is 2nm or more, 60% or more of total pore volume is contained in the range which is **40% of this main pore diameter, and this invention offers the meso porous body whose pore wall between pores is porosity. Furthermore, this invention also offers the meso porous body whose presentation of said pore wall is an oxide containing silicon in these meso porous bodies. According to these invention, since a pore wall is porosity, adsorption, a catalyst property, etc. are discovered also in the pore (micropore) of not only pore but a pore wall.

[0008] Moreover, this invention offers the manufacture approach of a meso porous body that the concentration of a nonionic surfactant is the system of reaction of less than 29.67 g/l, and carries out condensation polymerization of an inorganic system frame component, and/or inorganic / organic multicomputer system frame component. In the manufacture approach of this meso porous body, the manufacture approach that the frame component to 1g of said surfactants is 0.012 mols or more is also offered. According to this manufacture approach, the pore wall which separates pore can be formed in porosity. Thereby, the porous body which holds adsorption / separation property in the pore (micropore) of pore and a pore wall is obtained.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains to a detail per gestalt of operation of this invention.

(Meso porous body)

(X diffraction pattern) As for the meso porous body of this invention, in the X diffraction pattern, it is desirable to have one or more peaks in whenever [equivalent to d value of 1nm or more / angle-of-diffraction]. It is because various properties are further given by the porosity pore wall, fully demonstrating the catalyst property and adsorption property as a meso porous body by having regular pore structure. It means that an X diffraction peak has the periodic structure of d value equivalent to the peak include angle in a sample. The above-mentioned X diffraction pattern reflects the structure which pore with a diameter of 1-30nm arranged regularly at intervals of 1nm or more. That is, it can be said that the meso porous body which has that of this diffraction pattern is in pore structure and a pore diameter about homogeneity from the regularity of the structure which the diffraction pattern shows. It is desirable to have one or more peaks in whenever [equivalent to d value of 5nm or more / angle-of-diffraction] more preferably.

[0010] (Pore volume distribution) As for the meso porous body of this invention, it is desirable that 60% or more of total pore volume is contained in **40% of pore range of the main pore diameter in a pore-volume-distribution curve. A pore-volume-distribution curve is called for as follows. A pore-volume-distribution curve means the curve which plotted the value (dV/dD)

which differentiated pore volume (V) for the pore diameter (D) to the pore diameter (D). The pore diameter to which the dV/dD value of the pore distribution curve becomes the largest (the maximum peak is shown) is called main pore diameter. A pore-volume-distribution curve is drawn in various formulas from the adsorption isotherm obtained by the adsorption measurement of nitrogen gas. The measuring method of adsorption isotherm is illustrated below. The gas best used in this approach is nitrogen.

[0011] First, a meso porous body is cooled to liquid nitrogen temperature (~196 degrees C), nitrogen gas is introduced, and the amount of adsorption is calculated with the amount method of constant volume, or a weight method. The pressure of the nitrogen gas to introduce is made to increase gradually, and adsorption isotherm is created by plotting the amount of adsorption of nitrogen gas to each equilibrium pressure. Cranston-Inklay from this adsorption isotherm — law and Polimore-Heal — law and BJH — it can ask for a pore-volume-distribution curve by formulas, such as law. And for example, when the greatest peak in a pore-volume-distribution curve is in 3.00nm, a main pore diameter is set to 3.00nm. At this time, I hear that the grand total of the volume of the pore in the range whose pore diameter is [“60% or more of total pore volume is contained in the pore range of the main pore diameter in a pore-volume-distribution curve”] and [1.80–4.20nm forms 60% or more of total pore volume (volume of the whole pore equipped with the aperture 50nm or less of the upper limit which can be measured with a gas absorption method), and there is, I hear that the integral value of the pore volume of the pore in the pore diameter of 1.80nm – 4.20nm in a pore distribution curve forms 60% or more of the curved total integral value, and, specifically, there is. Such a meso porous body” which 60% or more of total pore volume is contained in **40% of range of the pore diameter which shows the maximum peak in a pore distribution curve” means substantially that a pore diameter is fully uniform. Therefore, based on the pore, the meso porous body of this invention demonstrates the function as a molecular sieve, and invents the high selectivity over the reactant and product of catalytic reaction. Also in case this operation performs alternative catalytic reaction of for example, a multicomponent system, it is very effective.

[0012] A main pore diameter is 2nm or more, and the meso porous body of this invention has a pore 30nm or less preferably. Since it can enter in pore easily [a functional organic compound with the large diameter of a molecule etc.] and diffusion of the molecule within pore is moreover promptly performed when a main pore diameter is in the range which is 2–30nm, high-speed catalytic reaction and adsorption are attained. More preferably, it is 5nm – 30nm, and is 5nm – 15nm still more preferably.

[0013] The pore configuration of the meso porous body of this invention can mention what was prolonged in the shape of a tunnel in one dimension, the thing which pore box-like or spherical in three dimension combined. Moreover, as pore structure of the porous ingredient of this invention, although there are two-dimensional hexagonal structure, three-dimension hexagonal structure (p6mm, p63/mmc), cubic structure (Ia3d, Pm3n), lamellae, unordered structure, etc., the porous ingredient of various structures is included without being limited to these.

[0014] (Frame presentation of a pore wall) The porous body which has such a meso hole has the pore wall of an inorganic system frame, or the pore wall of inorganic / organic hybrid system frame. That is, the pore wall in the meso porous body of this invention has the inorganic system frame, or inorganic / organic hybrid system frame. An inorganic system frame consists of a macromolecule principal chain of inorganic oxides, such as silicate. The atom replaced with the silicon atom in a silicate basic frame or the atom added to a silicate frame can mention aluminum, titanium, magnesium, a zirconium, a tantalum, niobium, molybdenum, cobalt, nickel, a gallium, beryllium, an yttrium, a lanthanum, a hafnium, tin, lead, vanadium, boron, etc. As other inorganic system frames, the multiple oxide incorporating the atom added to the above-mentioned silicate frame can be mentioned into the basic frame of inorganic oxides, such as the zirconia of non-Si system, a titania, niobium oxide, tantalum oxide, tungstic oxide, tin oxide, an oxidation hafnium, and an alumina, or those inorganic oxides.

[0015] In frame, various organic radicals etc. may be given to the side chain of such a basic frame of an inorganic system. As this side chain, low-grade alkyl groups, such as an organic radical containing a thiol group or a thiol group, a methyl group, and an ethyl group, a phenyl

group, a carboxyl group, the amino group, a vinyl group, etc. can be mentioned.

[0016] The organic radical which contains 1 or two or more carbon Hara ** in the macromolecule principal chain containing a metal atom has combined inorganic / organic system hybrid frame with the metal atom which constitutes said principal chain in the carbon atom concerned through a direct or oxygen atom. One point or two points or more are sufficient as association with this organic radical and a macromolecule principal chain. Moreover, especially the gestalt of this principal chain can take various gestalten, such as the shape of the shape of a straight chain, and a mesh, and a letter of branching, without being limited.

[0017] Especially with the metal atom in the principal chain concerned, although not limited, silicon, aluminum, a zirconium, a tantalum, niobium, tin, a hafnium, magnesium, molybdenum, cobalt, nickel, a gallium, beryllium, an yttrium, a lanthanum, lead, vanadium, titanium, etc. can be mentioned. Preferably, they are silicon, titanium, a zirconium, and aluminum. Especially, it is silicon preferably. In this invention, various metal atoms can be used combining one sort or two sorts or more.

[0018] In such a principal chain, a carbon atom is contained with the gestalt of the organic radical equipped with 1 or two or more carbon atoms. 1 in this organic radical or two or more carbon atoms are combined with the metal atom which constitutes said principal chain by one point or two points or more. The end of an organic radical is sufficient as the binding site with a metal atom, and they may be other parts other than an end. It does not limit especially about an organic radical. Organic [originating in the compound equipped with organic functional groups, such as various hydroxyl groups besides various hydrocarbon groups, such as a hydrocarbon, an amino group, a carboxyl group, and a thiol group, 1, or two or more carbon atoms containing an alkyl chain, an alkenyl chain, a vinyl chain an alkynyl chain, a cycloalkyl chain the Ben Seng ring and the benzene ring] etc. can carry out various use. An organic radical can be used combining one kind or two kinds or more. As an organic radical combined with a macromolecule principal chain by two or more points, it is the hydrocarbon group of the alkyl chain origin, and is the hydrocarbon group of the chain-like alkyl chain origin of carbon numbers 1–5 more preferably. Specifically, alkyl chains, such as a methylene group (–CH₂CH₂–) can be mentioned. Moreover, a phenylene group (–C₆H₄–) can be mentioned as a desirable organic radical.

[0019] As an atom which constitutes inorganic / the organic hybrid system principal chain concerned, the atom of further others can be included besides a metal atom and a carbon atom being concerned — others — although not limited especially about an atom, it is the oxygen atom located between a metal atom and a metal atom preferably. Specifically, association of Si—O, aluminum—O and Ti—O, Nb—O, Sn—O, Zr—O, etc. can be mentioned. In addition, these association is equivalent to association with the metal atom and oxygen atom which are contained in poly meta ROKISAN of various transition metals, such as a polysiloxane and the poly alloxan. As for these association, one sort or two sorts or more may be combined. Moreover, atoms, such as nitrogen, sulfur, and various halogens, may be contained.

[0020] In addition, although the principal chain structure of such an inorganic / an organic hybrid system was explained, various metal atoms, the organic functional group, and the inorganic functional group may be added to the side-chain part combined with the atom which constitutes this principal chain. For example, what has low-grade alkyl groups, such as a thiol group, a carboxyl group, a methyl group, and an ethyl group, a phenyl group, an amino group, a vinyl group, etc. is desirable.

[0021] (Pore box-frame construction) The pore wall with which this porous body has such a frame serves as porosity. It is having many pores in the pore wall as a pore wall's is porosity. Hereafter, such a pore that exists in a pore wall is called micropore. The aperture of micropore is 0.2nm or more 2nm or less, and is 0.5nm or more 1.5nm or less more preferably. Moreover, in order to give a property separate from the property originating in the pore structure of a porous body, it is desirable that the aperture of an aperture of micropore is smaller than the main pore diameter of the pore of a porous body. Preferably, it is desirable to have the micropore of 0.2nm or more aperture 2nm or less to main 3nm or more pore diameter of 30nm or less. It has the micropore of 0.5nm or more aperture 1.5nm or less still more preferably to main 5nm or more pore diameter of 30nm or less.

[0022] the inside of a meso porous body — existence of micropore — detecting — further — the hole — the t-plotting method can be used in order to search for the volume and pore size distribution. The curve (a x axis is average thickness and the y-axis is the amount of adsorption.) on which t-plot (the amount of adsorption (v) to the average thickness (t) of an adsorption film is said. It can ask for t-plot from the adsorption isotherm (what plotted the amount of adsorption to the relative pressure of adsorption gas) of a meso porous body. In order to detect existence of micropore, the adsorption isotherm of a meso porous body is obtained first. And it asks for the approximation curve for changing relative pressure (P/P_0) into the thickness (t) of an adsorption layer from the suitable standard constant-temperature line, and is the relative pressure in the adsorption isotherm of a meso porous body is changed into the thickness of an adsorption layer using this approximation curve. The standard constant-temperature line uses as a standard ingredient the ingredient which has the C value of the same BET specific surface area as a meso porous body, and is created here. Specifically, the nonvesicular ingredient with which the presentation was similar is used. For example, if a meso porous body sample is a silica ingredient, the standard constant-temperature line created using the nonvesicular silica will be used. In addition, about the t-plotting method, it is M.R.Bhamhaniet, al., J.Colloid and Interface Sci., and 38,109 (1972) have a publication.

[0023] When micropore does not exist in a meso porous body, the adsorption isotherm of a meso porous body sample turns into a straight line in which t-plot passes through a zero in accordance with the standard constant-temperature line. On the other hand, it is when micropore exists. — An axis of ordinate (y-axis) and this intersection, i.e., a y intercept, serve as forward, without the plotted straight line passing through a zero. The value of this y intercept shows the volume of micropore.

[0024] Furthermore, it can ask for the aperture of micropore by the MP method (R. 26 SH.Mikhalev, al., J.Colloid and Interface Sci., 45 (1968)). It sets in this t-plot, for example, they are 4A, 4-4.5A, and 4.5-5A from a zero.... The 1st, the 2nd, and the linearity slope of the 3-n-th piece are created about the t value each sections. An example is shown in drawing 1. The average thickness (t) of an adsorption layer is obtained by the following formulas at this linearity slope.

$$t(A) = 104x \left(\frac{\text{amount of adsorption } V}{\text{surface area (BET)}} \right)$$

It can ask for the surface area in each linearity slope from the above-mentioned formula. And for example, the pore surface area of the range whose thickness is 4-4.5A serves as a difference of the surface area value calculated from the 1st slope, and the surface area value calculated from the 2nd slope. until the slope of a line of this linearity slope will not decrease (the condition that all micropores were filled is shown) — up to — the micropore volume V is computed according to the following formulas.

$$\text{Micropore volume } V(cc/g) = 10-4x (S1-S2) (t1+t2)/2 [0025]$$

Distribution of micropore can be acquired by plotting what broke difference $\Delta V = V_n - V_{n-1}$ of the obtained pore volume by difference diameter ($\Delta r = r_n - r_{n-1}$) of the average pore diameter $r = (r_n + r_{n-1})/2$ to the average pore diameter r about the t value each sections. An example is shown in drawing 2.

[0026] In this meso porous body, it is desirable that the micropore volume is below 0.3 (ml/g) more than 0.01 (ml/g). It is because it is easy to discover the property of micropore. Moreover, more preferably, it is below 0.3 (ml/g) more than 0.05 (ml/g), and is below 0.3 (ml/g) or 0.1 (ml/g) still more preferably. Moreover, it is desirable that the micropore volume is 10% or more of total pore volume. this hole — by having a floor area ratio, it is because it is easy to discover the property of micropore. Moreover, more preferably, it is 50% or less 20% or more, and is 50% or less 30% or more still more preferably.

[0027] (Thickness of a pore wall) As for this meso porous body, it is desirable that the thickness of a pore wall is 2nm or more, it is because it is necessary to secure the reinforcement of a pore wall, thermal resistance, and waterproof thermal ones, and is because the volume of micropore is securable. When there are a certain amount of reinforcement and micropore volume, the adsorption separation property and catalyst property by micropore are demonstrated good. It is 3nm or more, and still more preferably, it is 4nm or more and is 5nm or more most preferably. In addition, it can ask for pore wall thickness by deducting a main pore diameter from the lattice

constant $a0$ ($a0=0.010x2/1.732$) for which it asked according to the X diffraction.

[0028] The particle which has the burning on powder, granulation, a supporting lamella, self-supported film, a transparent membrane, the orientation film, a globular shape, fibrous, and a substrate and a gestalt with clear mum size as a gestalt of the porous body of this invention can be mentioned. A desirable gestalt is powder.

[0029] (The manufacture approach of a porous body) The porous body of this invention can be preferably obtained by the following manufacture approaches. Fundamentally, the porous body of this invention carries out condensation polymerization of the frame component which constitutes a meso porous body, using a surfactant as a template (mold) for acquiring pore structure, and is obtained by removing a surfactant after that.

[0030] (Frame component) Alkoxysilane, sodium silicate, or a silica can be used as an inorganic system frame component which forms an inorganic system macromolecule principal chain by condensation polymerization. As alkoxysilane, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, and tetra-propoxysilane can be used. These frame components form a silicate frame. Moreover, alkoxysilane equipped with alkyl alkoxysilane, other organic radicals, or a functional group equipped with low-grade alkyl groups, such as methyl trimetoxysilane and ethyltrimethoxysilane, etc. can be used. As an organic radical, a phenyl group etc. can be mentioned to others. As a functional group, the amino group, a carboxyl group, a thiol group, etc. can be mentioned. If these organic radicals or functional-group content alkoxysilane is used, the organic radical and functional group will be introduced into a silicate basic frame. These alkoxysilane etc. can be used combining one kind or two kinds or more.

[0031] The compound containing other elements other than sodium silicate, a silica, or alkoxysilane can also be used as an inorganic system frame component. For example, the meso porous body of a basic frame which consists of SiO_2 -aluminum 203 may be compounded by adding quasi-boehmite, sodium aluminate, an aluminum sulfate, or diaalkoxy aluminotrialkoxysilane as a source of aluminum. Moreover, the oxidation compound which transposed Si to metals, such as Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, and Hf, can also be used. Thereby, the metallocilsilicate system meso porous body ($\text{SiO}_2\text{-MOn/2}$) which contains various metals (Mn^{+3} is a metalized charge) in a silicate frame can be obtained. For example, the metallocilsilicate system meso porous body which introduced Ti, V, B, or Mn, respectively can be obtained by adding the titanate compound, the vanadyl sulfate ($\text{VO}(\text{SO}_4)_2$), boric acid (H_3BO_3), or manganese chloride (MnCl_2) of $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ grade to alkoxysilane, and performing a copolycondensation reaction.

[0032] Moreover, the following organometallic compounds can be used as a frame component of inorganic / organic multicomputer system which forms inorganic / organic multicomputer system frame by condensation polymerization. The organic radical contained in this organometallic compound can introduce an organic radical into the basic frame of a meso porous body. These metallic compounds have the organic radical combined with two or more metal atoms, and use the organometallic compound which has one or more alkoxyl groups or a halogen radical, respectively for two or more metal atoms combined with this organic radical. That is, in this organometallic compound, the organic radical had 1 or two or more carbon atoms, and the carbon atom concerned has combined it with two or more metal atoms.

[0033] Especially as a metal atom, although not limited, silicon, aluminum, a zirconium, a tantalum, niobium, tin, a hafnium, magnesium, molybdenum, cobalt, nickel, a gallium, beryllium, an yttrium, a lanthanum, lead, vanadium, etc. can be mentioned. As an organometallic compound used by this invention, various metal atoms can be used combining one sort or two sorts or more.

[0034] The organic radical in this organometallic compound had 1 or two or more carbon atoms, and is equipped with the binding site with a metal atom two or more in the carbon atom concerned. In one carbon atom in an organic radical, it may have a binding site with a metal atom in two or more carbon atoms which may be equipped with a binding site with a metal atom two or more, and are different, respectively. About an organic radical, it does not limit especially besides having combined with two or more metal atoms. The organic radical originating in the compound equipped with organic functional groups, such as various kinds besides various hydrocarbons, such as a hydrocarbon, a hydroxyl group, a carboxyl group, and a thiol group, 1, or two or more

carbon atoms containing an alkyl chain, an alkenyl chain, a vinyl chain, an alkynyl chain, a cycloalkyl chain, the benzene ring, and the benzene ring etc., can carry out various use. Specifically, there are alkyl chains and phenylene groups (-C₆H₄-), such as a methylene group (-CH₂CH₂-). Furthermore, each metal atom which an organic radical combines with this organometallic compound is equipped with one or more alkoxyl groups or a halogen radical. The hydrocarbon group which constitutes an alkoxyl group is a hydrocarbon group a chain type, a ring type, or alicyclic. It is an alkyl group and is the chain-like alkyl group of carbon numbers 1-5 more preferably. Moreover, as a halogen radical, various halogen atoms, chlorine, a bromine, a fluorine, iodine, etc., can be used. The alkoxyl group or the halogen radical may be equipped with the alkoxyl group or halogen radical beyond it that what is necessary is just to prepare for each metal atom which an organic radical combines one or more. Specifically as such an organometallic compound, the organometallic compound which equipped the both-ends side of an organic radical with the metal alkoxyl group metallurgy group halogen radical can be mentioned. For example, there is 3 (CH₃O) Si-CH₂-CH₂-Si (OCH₃)₃ - 3 (CH₃O) Si-C₆H₄-Si (OCH₃)₃ which replaced the part of CH₂-CH₂ by other organic radicals like -C₆H₄- can also be used. Moreover, the compound which transposed Si to other metals, such as aluminum, Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, and Hf, can also be used. Moreover, the compound which replaced this methoxyl group by the halogen radical can also be used. In addition, an alkoxyl group and a halogen radical are hydrolysis radicals in a condensation polymerization reaction.

[0036] In addition, the atom of further others, and organic or an inorganic functional group can be included in this organometallic compound besides a metal atom and an organic radical, being concerned — others — it limits neither about an atom nor especially a functional group, atoms, such as nitrogen, sulfur, and various halogens, — or the functional group containing these atoms may be contained. Thus, as an organometallic compound, what combined variously above-mentioned various organic radicals and various metal atoms can be obtained. An organometallic compound can be used combining one kind or two kinds or more. Moreover, it is good only also considering this organometallic compound as a frame component, and good also considering other frame component and these organometallic compounds, such as alkoxysilane, as a frame component.

[0037] (Template) A nonionic surfactant can be used as a surfactant used as a template.

Although it will not limit especially if it is a nonionic surfactant, the polyethylene oxide system nonionic surfactant which has a hydrocarbon chain as a hydrophobic part and has polyethylene oxide as a hydrophilic part, for example can be used. As this surfactant, C₁₆H₃₃O(OCH₂CH₂)₁₀ (hereafter, such structure is abbreviated to C₁₆EO₁₀, and is indicated), C₁₂EO₄, C₁₆EO₁₀, C₁₈EO₁₀, C₁₆EO₂₀, C₁₈H₃₃EO₁₀, C₁₇EO₂₃, and C₁₆EO₁₀ grade can be mentioned.

[0038] Moreover, there are various sorbitan fatty acid esters which have fatty acids, such as oleic acid, a lauryl acid, stearic acid, and a palmitic acid, as a hydrophobic part. Specifically, there are CH₃CO(CH₃)₂CH(OCH₂CO₂CH₂CH₂)₁₀OH(x is an average of 10), TritonX-100 (Aldrich), polyethylene oxide (20) sorbitan mono-RAURI rate (Tween20, Aldrich), and monostearate, and polyethylene oxide (20) SORBITAMMONOORIETO (Tween60), sorbitan monopalmitate (Span40), etc. Even if at least one kind of polyethylene oxide system non-ion system surfactant combines two or more kinds, it can be used.

[0039] Moreover, the triblock copolymer which has three polyalkylene oxide chains can also be used. The triblock copolymer which has a polyethylene oxide chain-polypropylene oxide chain-polyethylene oxide chain especially can be used. This surface active agent has the structure of having a polypropylene oxide chain in the center, having a polyethylene oxide chain on those both sides, and having a hydroxyl group in the end of both ends. The basic structure of this triblock copolymer is expressed as (EO)_x(PO)_y(EO)_x, x and especially y do not limit. For example, x=5-110 and the triblock copolymer constituted in y=15-70 can be mentioned. Preferably, it is triblock copolymer for x=15-20 and y=50-60. In addition, (EO)_x(PO)_y(EO)_x obtained combining one which is chosen from 15, 19, 18, 19, and 20 of X values and y value which are one which is contained in y=50-60 of integers is desirable triblock copolymer.

Moreover, the triblock copolymer ((PO)_x (EO)_y(PO)_x) which has the polypropylene oxide chain-polyethylene oxide chain-polypropylene oxide chain which reverse-arranged the block can be used similarly. Although x and y are not especially limited about this copolymer, the range of x=5-110 and y=15-70 is desirable, and is triblock copolymer of x=15-20 and y=50-60 more preferably.

[0040] As triblock copolymer, specifically EO5PO7EO5, EO13PO39EO13, EO20PO30EO20, EO26PO39EO26, EO17PO56EO17, EO17PO58EO17, EO20PO70EO20, EO80PO30EO80, EO106PO70EO106, EO100PO39EO100, EO19PO33EO19, and EO26PO39EO26 grade can be used. Preferably, it is EO17PO56EO17 and EO17PO58EO17 grade. These triblock copolymer is commercially available from BASF A.G., and the triblock copolymer which has x desired values and desired y value on small-scale manufacture level can be obtained. Triblock copolymer can be used combining one sort or two sorts or more.

[0041] Moreover, the star die block copolymer by which two polyethylene oxide chain-polypropylene oxide chains are combined with two nitrogen atoms of ethylenediamine, respectively can also be used. For example, 2(EO113PO22) NCH₂CH₂N (PO22EO113)/2 (EO3PO18) NCH₂CH₂N (PO18EO32), and 2(PO18EO16) NCH₂CH₂N(EO16PO19)/2 grade can be mentioned. A star die block copolymer can be used combining one sort or two sorts or more. [0042] Moreover, the 1st class alkylamine etc. can be used as a nonionic surfactant. In addition, specifically, the pole diameter obtained is controllable by the die length of hydrophobic parts including the alkyl chain of a surfactant etc. with the class of surfactant to be used.

[0043] (Condensation polymerization) Next, a meso porous body is obtained from the system of reaction (liquid) containing these frame components and surfactants. It is desirable to use water, although the mixed solvent of water, an organic solvent, and a water and an organic solvent etc. can be used for the solvent in a condensation polymerization reaction. Moreover, although especially limitation does not carry out alkalinity, neutrality, and acidity, as for the system of reaction of a condensation polymerization reaction, it is desirable that it is acidity. Specifically, it is desirable that it is one or less pH. For example, a hydrochloric acid, a boric acid, a fluorine acid, a chlorine acid, the iodic acid, a phosphoric acid, etc. can be used. In this invention, an acid can be used combining one kind or two kinds or more. The acids used in this invention are a hydrochloric acid and a sulfuric acid preferably. Especially the thing set to 0.5 or less pH using a hydrochloric acid is desirable.

[0044] In order to obtain the porous body of this invention, it is desirable to make a surfactant into low concentration. Preferably, it is the range of less than 29.67g/l. to the total amount of solvents used for the system of reaction. It is because micropore is not formed in 29.67 or more g/l. Moreover, it is desirable that it is 7g/l. or more. In less than 7 g/l. it is 29 or less g/l. and still more preferably, a micelle is made formation, and it is from a pile, and it is [the upper limit concentration is 25 or less g/l. and] 20 or less g/l. more preferably. Moreover, the concentration of a minimum has 10 or more desirable g/l, and they are 12 or more g/l more preferably. In addition, about 15 g/l is desirable. Moreover, it is desirable that a frame component is 0.012 mols or more to 1g of surfactants.

[0045] Although it does not limit especially in order to mix each system-of-reaction component, a surfactant is mixed with a solvent and it is desirable coincidence or to add an acid succeedingly, to consider as an acid desirable ambient atmosphere and to add a frame component. Although the temperature or time amount of the mixed stock which adds a surfactant, an acid, etc. are not limited especially, it is [that the solution which a surfactant dissolves in homogeneity should just be obtained] desirable that it is [0 degrees-C or more] 100 degrees C or less.

[0046] If a surfactant and a frame component exist under the situation in which condensation polymerization is possible, for example, an acid ambient atmosphere, a condensation polymerization reaction will begin. You may add at once, and a frame component may be added little by little, stirring. Although especially the temperature at the time of adding a frame component is not limited, it is desirable that it is [35 degrees-C or more] 80 degrees C or less, and it is more desirable, [of 40 degrees C or more 45 degrees C or less] Moreover, although especially the time amount spent on addition is not limited, either, it is desirable that it is 1

[0047] As for the mole ratio of each constituent, i.e., the mole ratio of a frame component:surfactant:hydrochloric acid:solvent, in the system of reaction, it is desirable that it is 0.042 to 0.175:0.00073 to 0.0030:1:27.79. In this case, it is more desirable that a solvent is a surfactant, carrying out to 60 or more is desirable. It is 90 or more more preferably and is 120 or more still more preferably. When this mole ratio increases, a pore diameter can be made small and pore wall thickness can be thickened. Pore volume can also be made small at coincidence. Moreover, the micropore volume can be increased by enlarging this mole ratio (pore wall thickness is thickened). Furthermore, since pore volume decreases and the micropore volume increases according to increase of this mole ratio, the rate (%) of the micropore volume to pore volume can be increased. In addition, when saying that this mole ratio is enlarged, it is based on reducing the amount of the surfactant used, and/or making the amount of the frame component used increase. If a surfactant is below fixed concentration, specifically, less than 29.67 g/l of effectiveness of increasing the micropore volume effectively can be more preferably acquired by increasing the amount of the frame component used, if it is 15 or less g/l. The amount of the frame component used is 0.012 mols or more to 1 g of surfactants preferably.

[0048] Although condensation polymerization reaction temperature changes also with the classes and concentration of a surfactant or a frame component to be used, it is usually performed in [0 degrees-C or more] 100 degrees C or less. Preferably, it is 35 degrees C or more 80 degrees C or less. When using triblock copolymer as a surfactant especially, 40 degrees C or more 45 degrees C or less are desirable. There is an inclination for the regularity of the structure of a product to become [the one where temperature is lower] small, and an inclination for a pore diameter to become [the one where temperature is lower] small, and for pore wall thickness to become thick. Although condensation polymerization time amount changes with constituents of the system of reaction, the range of it is usually 8 hours - 24 hours. Moreover, a reaction may be performed combining a standing condition or a stirring condition, a stirring condition, and a standing condition. Moreover, temperature conditions are also changeable with a reaction condition.

[0049] In addition, the pore diameter of this porous body is controllable by adding a canal-active compound, for example, trimethyl benzene, triisopropyl benzene, etc. in addition to a surface active agent.

[0050] (Hydrothermal processing) after a condensation polymerization reaction and the need — that — *** processing is performed. Before performing processing which removes a surfactant from a porous body precursor (namely, thing [filling up with a surfactant in pore]), hydrothermal processing is carried out as follows. That is, it is made to distribute in the water solution (for it to consider [whether it is typically equivalent to condensation polymerization reaction time, and] as the surfactant concentration not more than it) containing the surfactant same with having used the porous body precursor in the condensation polymerization reaction, and hydrothermal processing of the precursor concerned is carried out within the limits of 50 degrees C or more 200 degrees C or less, specifically, it is as it is about reaction mixture — it is — it dilutes and heats. Whenever [stoving temperature] is 60 degrees C or more 100 degrees C or less preferably, and is 70 degrees C or more 80 degrees C or less more preferably. Moreover, pH at this time has a little good alkalinity, and it is 8.5 or less [8 or more] preferably. What is necessary is suitably, just to adjust by the hydrochloric acid or the sodium hydroxide. Although especially this processing time is not restricted 1 hours or more are desirable and 3 hours - 8 hours are still more desirable. Although you may carry out by carrying out long duration continuation more than it, a difference remarkable in effectiveness is seldom no longer regarded as a long duration time. In addition, as for hydrothermal processing, it is desirable to carry out stirring processing liquid. After this hydrothermal processing, a precursor is filtered, it dries, and excessive processing liquid is removed. In addition, after distributing a precursor in the above-mentioned water solution, before starting hydrothermal processing, stirring processing may be beforehand performed at a room temperature for several hours. Thereby, the following effectiveness based on the above-mentioned hydrothermal processing can be heightened more.

minutes or more.

[0047] As for the mole ratio of each constituent, i.e., the mole ratio of a frame component:surfactant:hydrochloric acid:solvent, in the system of reaction, it is desirable that it is 0.042 to 0.175:0.00073 to 0.0030:1:27.79. In this case, it is more desirable that a solvent is a surfactant, carrying out to 60 or more is desirable. It is 90 or more more preferably and is 120 or more still more preferably. When this mole ratio increases, a pore diameter can be made small and pore wall thickness can be thickened. Pore volume can also be made small at coincidence. Moreover, the micropore volume can be increased by enlarging this mole ratio (pore wall thickness is thickened). Furthermore, since pore volume decreases and the micropore volume increases according to increase of this mole ratio, the rate (%) of the micropore volume to pore volume can be increased. In addition, when saying that this mole ratio is enlarged, it is based on reducing the amount of the surfactant used, and/or making the amount of the frame component used increase. If a surfactant is below fixed concentration, specifically, less than 29.67 g/l of effectiveness of increasing the micropore volume effectively can be more preferably acquired by increasing the amount of the frame component used, if it is 15 or less g/l. The amount of the frame component used is 0.012 mols or more to 1 g of surfactants preferably.

[0048] Although condensation polymerization reaction temperature changes also with the classes and concentration of a surfactant or a frame component to be used, it is usually performed in [0 degrees-C or more] 100 degrees C or less. Preferably, it is 35 degrees C or more 80 degrees C or less. When using triblock copolymer as a surfactant especially, 40 degrees C or more 45 degrees C or less are desirable. There is an inclination for the regularity of the structure of a product to become [the one where temperature is lower] small, and an inclination for a pore diameter to become [the one where temperature is lower] small, and for pore wall thickness to become thick. Although condensation polymerization time amount changes with constituents of the system of reaction, the range of it is usually 8 hours - 24 hours. Moreover, a reaction may be performed combining a standing condition or a stirring condition, a stirring condition, and a standing condition. Moreover, temperature conditions are also changeable with a reaction condition.

[0049] In addition, the pore diameter of this porous body is controllable by adding a canal-active compound, for example, trimethyl benzene, triisopropyl benzene, etc. in addition to a surface active agent.

[0050] (Hydrothermal processing) after a condensation polymerization reaction and the need — that — *** processing is performed. Before performing processing which removes a surfactant from a porous body precursor (namely, thing [filling up with a surfactant in pore]), hydrothermal processing is carried out as follows. That is, it is made to distribute in the water solution (for it to consider [whether it is typically equivalent to condensation polymerization reaction time, and] as the surfactant concentration not more than it) containing the surfactant same with having used the porous body precursor in the condensation polymerization reaction, and hydrothermal processing of the precursor concerned is carried out within the limits of 50 degrees C or more 200 degrees C or less, specifically, it is as it is about reaction mixture — it is — it dilutes and heats. Whenever [stoving temperature] is 60 degrees C or more 100 degrees C or less preferably, and is 70 degrees C or more 80 degrees C or less more preferably. Moreover, pH at this time has a little good alkalinity, and it is 8.5 or less [8 or more] preferably. What is necessary is suitably, just to adjust by the hydrochloric acid or the sodium hydroxide. Although especially this processing time is not restricted 1 hours or more are desirable and 3 hours - 8 hours are still more desirable. Although you may carry out by carrying out long duration continuation more than it, a difference remarkable in effectiveness is seldom no longer regarded as a long duration time. In addition, as for hydrothermal processing, it is desirable to carry out stirring processing liquid. After this hydrothermal processing, a precursor is filtered, it dries, and excessive processing liquid is removed. In addition, after distributing a precursor in the above-mentioned water solution, before starting hydrothermal processing, stirring processing may be beforehand performed at a room temperature for several hours. Thereby, the following effectiveness based on the above-mentioned hydrothermal processing can be heightened more.

[0051] As a result of performing hydrothermal processing as mentioned above, the reinforcement and the structure regularity of a porous body after surfactant removal can be raised. For this reason, as compared with what does not perform the above-mentioned hydrothermal processing, the meso porous body excellent in pore stability and structure regularity, i.e., the homogeneity of pore distribution, can be offered. Extent in which 60% or more of total pore volume is contained in **40% of range of the pore diameter which shows the maximum peak [in / for the size of the pore in a meso porous body (end product) / a pore diameter distribution curve] can be made to equalize easily by following, for example, presenting this hydrothermal processing with the porous body precursor of hexagonal structure.

[0052] (Removal of a surfactant) The generated precipitate or gel is filtered after a condensation polymerization reaction or hydrothermal processing, and a solid product is obtained by drying, after washing, if required. Subsequently, a surfactant is removed from this solid product. Removal of the surfactant from the these-solidified product has an approach by baking, and the approach of processing with solvents, such as water and alcohol. By the approach by baking, it heats preferably in 300 to 1000 degrees C in the or more 400 range of 700 degrees C or less. Although there should just be 30 minutes or more of heating time, for removing an organic component completely, heating for 1 hour or more is desirable. Although an ambient atmosphere should just circulate air, since a lot of combustion gas occurs, it may circulate inert gas, such as nitrogen, the early stages of combustion.

[0053] By the approach of processing with a solvent etc., the solvent with large solubility to a surfactant is made to distribute a solid product, and after stirring, it carries out by collecting solid content. As a solvent, the thing to a surfactant which has large solubility, for example, water, ethanol, a methanol, an acetone, etc. can be used. When processing with water, it is desirable to carry out in [25 degrees-C or more] 80 degrees C or less. In order to acquire sufficient solubility, a little cation component may be added. As matter containing the cation component to add, there are a hydrochloric acid, an acetic acid, a sodium chloride, potassium chloride, etc. The addition concentration of a cation has desirable l. in 0.1-10 mols /, 0.5 to 50 g of ethanol solutions. It is desirable to perform stirring of dispersion liquid in a 25 degrees C - 100 degrees C temperature requirement. Especially in the case of a nonionic surfactant, it may be extracted by only the solvent. Moreover, the extract of a surfactant may become easy by using for a solvent the water or water which added the hydrochloric acid. In addition, before grinding, sieving, or molding removes a surfactant, the back is available for it.

[0054] As the desirable condensation polymerization approach, as a frame component, the tetra-low-grade alkoxysilane of the carbon numbers 1-5, such as a tetramethoxy silane and a tetra-ethoxy silane, 3 (CH3O) Si-CH2-CH2-Si(OC(CH3)3 and 3 (CH3O) Si-C6H4-Si(OC(CH3)3 grade are used. Or as a surfactant the triblock copolymer ($x=5-10$ and $y=15-70$ — preferably) expressed as (EO)_x (PO)_y(EO)_x [however,] 29.67 g/l, it is the concentration of 15 or less g/l preferably, and condensation polymerization of $x=15-20$ and $y=50-60$ is carried out under hydrochloric-acid acidity, using water as a solvent.

[0055] According to such the system of reaction, it has one or more peaks in whenever [angle-of-diffraction / which is equivalent to d value of 1nm or more in an X diffraction pattern]. and/or 60% or more of total pore volume is contained in **40% of range of a main pore diameter, and the meso porous body whose pore wall between said pores is porosity is easy to be obtained. Moreover, in this porous body, the meso porous body whose main pore diameter is 4nm - 7nm is easy to be obtained. Moreover, the micropore volume is 0.05 or more g/l, 0.3 or less (preferably 0.2 g/l extent) g/l, and, as for the diameter of micropore, 0.2nm or more thing 2nm or less (preferably about 1.6nm) is easy to be obtained.

[0056] As explained above, the following operation gestalten can be taken in this invention.

- (1) The meso porous body whose pore wall which it is the porous body which has one or more peaks, and 60% or more of total pore volume is contained in whenever [angle-of-diffraction / which is equivalent to d value of 1nm or more in an X diffraction pattern] in the range which the main pore diameter in a pore-volume-distribution curve is 2nm or more, and is **40% of this main pore diameter, and is between said pores is porosity.

(2) an X diffraction pattern — setting — five — nm — more than — d — a value — corresponding — an angle of diffraction — whenever — one — a *** — more than — a peak — having — the above — (— one —) — a publication — meso — a porous body.

(3) A meso porous body the above (1) whose pore volume of a pore wall is 0.01 or more ml/g or less ml/g, or given in (2).

(4) A meso porous body given in either of aforementioned (1) — (3) whose apertures of the pore of said pore wall are 0.2nm or more 2nm or less.

(5) A meso porous body given in either of aforementioned (1) — (3) whose pore volume of said pore wall is 10% or more of total pore volume.

(6) A meso porous body given in either of aforementioned (1) — (3) whose thickness of said pore wall is 3nm or more.

(7) The manufacture approach of a meso porous body that the concentration of the triblock copolymer (however, $x=15\text{--}20$, $y=50\text{--}60$) expressed as $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ carries out condensation polymerization of an inorganic system frame component, and/or inorganic / organic multicomputer system frame component by the system of reaction of less than 29.67 g/l.

(8) The manufacture approach of the aforementioned (7) publication that the concentration of said triblock copolymer is 15 or less g/l.

(9) The manufacture approach the above (7) whose frame component to said triblock copolymer 1g is 0.012 mols or more, or given in (8).

[0057] [Effect of the Invention] According to this invention, the meso porous body equipped with separation / adsorption property based on the vesicular structure of a pore wall can be offered.

[0058] [Example] The example carried out concretely [this invention] hereafter is explained. In addition, this invention is not limited to the following examples.

(Composition of a meso porous body) Triblock copolymer expressed with the empirical formula of $(EO)_17(PO)_8(EO)_17$ as a non-ion system surface active agent (only henceforth P[04]) Tetraethyl silicate (TEOS) was used as a frame component using the BASF make. Under existence of P104, the hydrochloric acid was hydrolyzed as a catalyst and condensation of the TEOS was carried out P104 [1.76g] (0.00035 mols) was dissolved in 105ml ion exchange water, and 20ml (0.24 mols) of 12-N hydrochloric acids was added to this surfactant solution (all — 6.67 mols of amount of water, and surfactant concentration:1.467g/l). In the 45-degree C water bath, to this mixed liquor, 4.73g TEOS (0.021 mols) was added at once, and was stirred for 8 hours. Furthermore, it put all over the 80-degree C oil bath for 8 hours. The generated white precipitate was collected by suction filtration, and it was enough left after washing and in the 45-degree C oven with a lot of ion exchange water overnight. Removal of a surfactant carried out the temperature up of Ayr over 2 hours from (rate-of-flow 0.5 ml/min) and a room temperature to 550 degrees C with the sink, and was performed by calcinating at 550 degrees C for 6 hours. Consequently, the porous body (powder) of a sample 1 was obtained.

[0059] [Structural analysis of a product] The XRD pattern of low *** of a sample 1 was shown in drawing 3. About the sample 1, the peak strong against $d=1.96$ and the peak weak to the angle-of-elevation side were seen. This diffraction pattern belonged to (100), (110), and the diffraction side of a field (120) from the low angle side, and the sample 1 has checked that hexagonal structure was shown (a) of drawing 4 — the nitrogen adsorption isotherm of a sample 1, and drawing 4 (b) — BJH — the pore distribution curve searched for by law is shown in the main pore diameter, from the pore distribution curve, 6.0nm, specific-surface-area 717.5m²/g, and a total pore capacity (phase counter pressure $P/P_0=0.98:0.00$) showed 1.11 ml/g. By the lattice constant a_0 ($a_0=100x/1.732$) for which it asked according to the powder X diffraction, and nitrogen adsorption measurement, pore wall thickness showed 5.08nm from the difference of the pore diameter for which it asked.

[0060] Moreover, it is t about the nitrogen adsorption isotherm of the sample 1 obtained by making nitrogen adsorption isotherm of the nonvesicular silica of specific-surface-area of 38.7m²/g into the standard constant-temperature line. — The micropore volume was computed by

having plotted. The approximation curve which shows the data of the standard constant-temperature line to drawing 5, and is applied in each range of the relative pressure at the time of carrying out t-plot conversion is shown in drawing 6. This approximation curve is used and it is t about the nitrogen adsorption isotherm of a sample 1. — The plotted graph is shown in drawing 7. Micropore existed in the sample 1 and this graph showed that the total micropore volume was 0.057 ml/g. Moreover, the pore-size-distribution curve of the micropore for which it asked by the MP method using this t-plot is shown in drawing 8. According to this distribution curve, the aperture of micropore was 1.71nm. These analysis results are shown in drawing 9.

[0061] (Examples 2-4) The porous body (powder) of samples 2, 3, and 4 was obtained by the same combination and actuation as an example 1 except setting the amount of TEOS used to 6.56g (0.0315 mols), 8.75g (0.042 mols), and 11.04g (0.053 mols). The nitrogen adsorption isotherm of these samples was shown in drawing 10 — drawing 12. Moreover, the analysis result based on a powder X diffraction and nitrogen adsorption isotherm was shown in drawing 9. When united with the result of a sample 1, the pore diameter decreased to 6.0-4.86nm according to the mole ratio of a frame component / surfactant increasing. Specific surface area increased to 717.1-874.8m²/g. The thickness of a pore wall increased to 4.36-6.46nm according to the increment in a preparation ratio. Pore volume decreased to 1.11 — 0.44 ml/g.

[0062] The standard constant-temperature line is used like an example 1, and it is t about the nitrogen adsorption isotherm of each samples 2-4. — The micropore volume was computed by having plotted. Moreover, the micropore distribution curve was acquired by the MP method. The result of the total micropore volume of each preparation ratio and the diameter of micropore was shown in drawing 9. When united with the result of a sample 1, the total micropore volume increased from increase of a mole ratio in the range of 0.057 — 0.208 ml/g, and the range of the diameter of micropore was 1.71-1.54nm. From these results, when surfactant concentration was below fixed concentration, specifically, the micropore volume has been controlled in increasing the mole ratio of a frame component / surfactant, and by making it increase in 60-150. To coincidence, a pore aperture and pore volume were also controllable. Moreover, since pore volume decreased and the micropore volume increased according to increase of this mole ratio, the rate (%) of the micropore volume to pore volume increased to 5.4 — 39.0%.

[0063] (Example of a comparison) In order to investigate that there is relation with as close micropore formation as surfactant concentration, P104 [3.56g] was used (surfactant concentration of 29.67g/l), except the amount of P104 used, it was operated like the example 1 and the comparison sample was obtained. This sample showed hexagonal structure according to the powder X diffraction. Nitrogen adsorption isotherm is shown in drawing 13. From the acquired pore distribution curve, a main pore diameter is 8.9nm and, in specific surface area, 850m²/g and pore wall thickness showed 3.1nm. Moreover, the standard constant temperature line is used and it is t about adsorption isotherm. — What was plotted is shown in drawing 14. With a standard curve, it ****(ed) and adsorption isotherm had not recognized micropore *** existence. An analysis result is shown according to drawing 9.

[0064] (Example 5) P104 [0.44g] (0.00009 mols) was dissolved in 26.5ml ion exchange water, and 5ml (0.061 mols) was added for 12-N hydrochloric-acid water solution to this (all — 1.67 mols of amount of water). Stirring this mixed liquor violently at 45 degrees C, $3Si(OCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ (BEMe) (0.00525 mols)1.42g which is a frame component (CH₃O) was added slowly, and was stirred as it was for 10 hours. BEMe was added and the precursor of white precipitate generated within several minutes. Furthermore, it stirred in the 70-degree C water bath for 10 hours, and the precursor was filtered. The precursor was left in the 45-degree C oven after 2 times washing with 300ml ion exchange water overnight. This was made into the precursor sample 5 (powder).

[0065] (Example 6) 100ml ethanol was made to distribute 0.35g of the precursor sample 5, the pan was carried out to the ultrasonic washer for about 15 minutes again, and filtration recovered precipitate. After performing this actuation twice, it was left in the 45-degree C oven overnight, and the sample 6 (powder) was obtained.

[0066] (Example 7) P104 [0.44g] (0.00009 mols) was dissolved in 26.5ml ion exchange water, and 5ml (HCl:0.061 mol) of 12-N hydrochloric-acid water solutions was added to this (all — 1.67

moles of amount of water). Stirring violently in a 45-degree C water bath, $\text{BEMe}_1.42\text{g}$ (0.00525 mols) was added slowly and stirred as it was for 10 hours. The monomer was added and white precipitate arose within several minutes. It stirred in the 70 more-degree C water bath for 10 hours. Next, in the 70-degree C water bath, 12ml ($\text{NaOH}_0.036$ mol) of 3-N sodium-hydroxide water solutions was added to this reaction mixture, it stirred for 3 hours, and white precipitate was filtered. Precipitate was left in the 45-degree C oven after 2 times washing with 300ml ion exchange water overnight, and obtained the precursor sample 7 (powder).

[0087] (Structural analysis of a product) The powder X diffraction performed structural analysis of a product. The XRD pattern of low *** of the precursor sample 5 is shown in drawing 15. About this precursor, the $d=92.91\text{\AA}$ ($2\theta=0.945$) strong peak and the shoulder peak weak to that angle-of-elevation side were looked at by low ***.

[0088] The XRD pattern of a sample 6 is shown in drawing 16. As for skeletal structure, after removal of the surfactant by the ethanol solvent was held. It was $d=95.54\text{\AA}$ ($2\theta=0.920$). The XRD pattern of the precursor sample 7 is shown in drawing 17. The shoulder peak with an intermediary weak to a $d=94.91\text{\AA}$ ($2\theta=0.930$) strong peak and its angle-of-elevation side was looked at by this precursor. By comparing with the precursor sample 5, after white precipitate generating, by making pH of the system of reaction into basicity from acidity, whenever [in a frame / condensation polymerization] improved and the inclination for the regularity of structure to become good was shown.

[0089] Nitrogen adsorption measurement per sample 6 was performed. Nitrogen adsorption isotherm is shown in drawing 18. To the 0= relative pressure $P/P0.5$ neighborhood, the rapid standup of the amount of adsorption by capillary tube condensation was observed, and having pore was shown. The pore distribution curve analyzed using the BJH method is shown in drawing 19. This showed that this porous body had the pore diameter of 4.55nm. The BET specific surface area was $878.1\text{m}^2/\text{g}$. Moreover, it was checked that pore wall thickness is very as thick as 6.53nm .

[0090] Micropore was analyzed using the t-plotting method and the MP method from the adsorption isotherm of a sample 6. The result of having carried out t-plot conversion of the nitrogen adsorption isotherm of a sample 6 is shown in drawing 20. The nitrogen adsorption isotherm of the nonvesicular silica of specific-surface-area of $38.7\text{m}^2/\text{g}$ shown in drawing 5 was used for t-plot as the standard constant-temperature line. The y intercept of t-plot showed having the micropore volume of 0.268 ml/g , as a result of asking for the micropore volume. The distribution curve of the micropore by the MP method is shown in drawing 21. It was shown that the diameter of the micropore by the MP method is 1.52nm .

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the plot of pore volume (V) and thickness (t), it is drawing having shown each slope showing the inclination of the t value each sections.

[Drawing 2] The distribution curve of the micropore created based on drawing 1 is shown.

[Drawing 3] It is drawing showing the XRD pattern of a sample 1.

[Drawing 4] the nitrogen adsorption isotherm (a) of a sample 1, and BJH — it is drawing showing the pore distribution curve (b) searched for by law.

[Drawing 5] It is drawing showing the data of the standard constant-temperature line.

[Drawing 6] It is drawing showing the approximation curve obtained based on the standard constant-temperature line.

[Drawing 7] It is t about the nitrogen adsorption isotherm of a sample 1. – It is drawing showing the plotted graph.

[Drawing 8] It is drawing showing the pore-size-distribution curve of the micropore for which it asked by the MP method using t-plot of drawing 7.

[Drawing 9] It is drawing showing the analysis result of samples 1–4 and the example of a comparison.

[Drawing 10] It is drawing showing the nitrogen adsorption isotherm of a sample 2.

[Drawing 11] It is drawing showing the nitrogen adsorption isotherm of a sample 3.

[Drawing 12] It is drawing showing the nitrogen adsorption isotherm of a sample 4.

[Drawing 13] It is drawing showing the nitrogen adsorption isotherm of a comparison sample.

[Drawing 14] It is t about the nitrogen adsorption isotherm of a comparison sample. – Plotted drawing is shown.

[Drawing 15] It is drawing showing the XRD pattern of the precursor sample 5.

[Drawing 16] It is drawing showing the XRD pattern of a sample 6.

[Drawing 17] It is drawing showing the XRD pattern of the precursor sample 7.

[Drawing 18] It is drawing showing the nitrogen adsorption isotherm of a sample 6.

[Drawing 19] It is drawing showing the pore distribution curve by the BJH method of a sample 6.

[Drawing 20] It is t about the nitrogen adsorption isotherm of a sample 6. – Plotted drawing is shown.

[Drawing 21] The pore-size-distribution curve of the micropore of a sample 6 is shown.

[Translation done.]

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001295139
PUBLICATION DATE : 26-10-01

APPLICATION DATE : 11-04-00
APPLICATION NUMBER : 2000108997

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : KURODA KAZUYUKI;

INT.CL. : D01F 9/08 C01B 33/12

TITLE : SILICA MESOSTRUCTURE FIBER, MESOPOROUS SILICA FIBER, METHOD FOR PRODUCING SILICA MESOSTRUCTURE FIBER, AND METHOD FOR PRODUCING MESOPOROUS SILICA FIBER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide silica mesostructure fibers in which the oriented direction of the fibers on a substrate and the direction of the mesochannels oriented in each fiber are both controlled in one direction, and to provide mesoporous silica fibers.

SOLUTION: The silica mesostructure fibers are formed by hydrolyzing silicon alkoxide under an acidic condition in the presence of a surfactant, on the substrate having a thin coating film of a high-molecular compound subjected to a rubbing treatment on the surface. The direction of the oriented silica mesostructure fibers, and the direction of the mesochannels oriented in each silica mesostructure fiber are controlled in one direction on the face of the substrate.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO.